

USA 6.727,318



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 05 121 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
C 09 B 5/62
C 09 B 3/18
C 08 F 2/22

⑳ Aktenzeichen: 198 05 121.2
㉔ Anmeldetag: 9. 2. 98
㉕ Offenlegungstag: 12. 8. 99

DE 198 05 121 A 1

⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE
⑦④ Vertreter:
Kinzebach und Kollegen, 81679 München

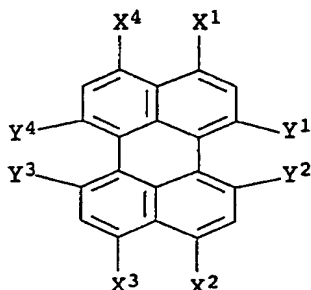
⑦② Erfinder:
Mathauer, Klemens, Dr., Nagoya, JP; Böhm, Arno,
Dr., 68305 Mannheim, DE; Mächtle, Walter, Dr.,
67067 Ludwigshafen, DE; Rossmanith, Peter, Dr.,
67063 Ludwigshafen, DE; Kielhorn-Bayer, Sabine,
Dr., 67133 Maxdorf, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Verfahren zur Herstellung farbstoffenthaltender, wässriger Polymerisatdispersionen

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Herstellung Farbstoff enthaltender, wässriger Polymerisatdispersionen durch radikalische, wässrige Emulsionspolymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere in Gegenwart Radikale bildender Initiatoren, wobei man wenigstens einen Teil der Monomere in Form einer Öl-in-Wasser-Emulsion E1 einsetzt, deren disperse Phase wenigstens einen öllöslichen Farbstoff enthält, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die disperse Phase von E1 im wesentlichen von farbstoffhaltigen Monomertröpfchen mit einem Durchmesser < 500 nm gebildet wird sowie die nach diesem Verfahren erhältlichen farbstoffhaltigen Polymerisatdispersionen.
Die vorliegende Erfindung betrifft ferner Perylenfarbstoffe der allgemeinen Formel III

X¹ zusammen mit X⁴ für eine Gruppe der allgemeinen Formel V, wie in Anspruch 7 definiert, steht und X² zusammen mit X³ eine Gruppe der allgemeinen Formel -C(O)-N(R''')-C(O)- bedeutet.



(III)

worin X¹ bis X⁴, Y¹ bis Y⁴ die in Anspruch 7 angegebenen Bedeutungen aufweisen, ausgenommen solche Verbindungen der allgemeinen Formel III, worin

DE 198 05 121 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung farbstoffenthaltender, wäßriger Polymerisatdispersionen durch radikalische, wäßrige Emulsionspolymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere, wobei man wenigstens einen Teil der Monomere in Form einer Öl-in-Wasser-Emulsion I einsetzt, deren disperse Phase wenigstens einen öllöslichen Farbstoff enthält.

Die Herstellung farbstoffenthaltender Polymerisate kann grundsätzlich auf zwei unterschiedliche Weisen erfolgen. Eine Vorgehensweise besteht darin, Farbstoffe, die in Polymeren, gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur, eine hinreichende Löslichkeit aufweisen, in diesen homogen zu lösen. Der Vorteil hierbei liegt insbesondere in einer hohen Brillanz des Farbeindrucks und einer großen Farbstärke, d. h. einem niedrigen Farbstoffbedarf. Diese Vorgehensweise hat jedoch den Nachteil, daß die Farbstoffe bei thermischer Belastung oder bei Kontakt der Polymerisate mit Lösungsmitteln migrieren; dies bedingt reduzierte Wetter- und Migrationsechtheiten, da Farbstoffmoleküle, die an die Oberfläche des Substrates migriert sind, von Licht oder Sauerstoff angegriffen oder durch Lösungsmittel ausgespült werden. Die andere Vorgehensweise besteht darin, unlösliche Farbpigmente in der Polymermatrix dispers zu verteilen. Hierdurch vermeidet man die Nachteile, die bei homogener Lösung der Farbmittel in der Polymermatrix auftreten können. Nachteilig an dieser Vorgehensweise ist jedoch, daß die einzelnen Farbstoffmoleküle in den Pigmentkristallen miteinander wechselwirken, was zu einer Verbreiterung der Absorptionsbanden und damit zu einer unerwünschten Herabsetzung der Farbtonreinheit und der Farbstärke der Färbung führt. Ferner bedingt die Formanisotropie der Pigment-Kristallite, daß beim Einarbeiten in die polymere Matrix Rheologieprobleme, beispielsweise Thixotropien auftreten.

Die Nachteile beider Vorgehensweisen können grundsätzlich umgangen werden, wenn man als Ersatz für Farbpigmente farbstoffenthaltende Polymerisatdispersionen verwendet, die den Farbstoff in den Polymerisateilchen homogen verteilt enthalten. Derartige "Pigmente" sollten sich zum einen durch eine hohe Farbbrillanz und Farbtonreinheit und zum anderen aufgrund der Kugelform der Polymerisateilchen durch geringe Rheologieprobleme auszeichnen.

Farbstoffhaltige Polymerisatdispersionen sind grundsätzlich bekannt. So beschreiben die EP-A 691 390 und die DE-A 44 36 892 farbstoffenthaltende, wäßrige Polymerisatdispersionen auf der Basis ethylenisch ungesättigter Monomere, die dadurch erhältlich sind, daß man in einem ersten Schritt eine polymere Verbindung in einem organischen Lösungsmittel herstellt, wobei man dem organischen Lösungsmittel vor, während oder nach der Polymerisation einen oder mehrere lösliche Farbstoffe zusetzt, und in einem zweiten Schritt die auf diese Weise erhaltenen farbstoffhaltigen Polymerlösungen in wäßrige Polymerisatdispersionen überführt.

Derartige farbstoffhaltige Polymerisatdispersionen sind jedoch hinsichtlich der Migrationsstabilität der Farbstoffe noch nicht zufriedenstellend.

Farbstoffhaltige Polymerisatdispersionen auf der Basis von Polyurethanen sind aus der DE-A 195 21 500 bekannt. Hierbei handelt es sich ebenfalls um Sekundärdispersionen.

Die EP-A 566 448 beschreibt farbstoffenthaltende, wäßrige Polymerisatdispersionen auf der Basis ethylenisch ungesättigter Monomere, die dadurch erhältlich sind, daß man in einem ersten Schritt eine radikalische, wäßrige Emulsionspolymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere durchführt und die so erhaltenen Polymerisatdispersionen mit einer Lösung von Farbstoffen in organischen Lösungsmitteln imprägniert. Die so erhältlichen Polymerisatdispersionen weisen jedoch ebenfalls keine zufriedenstellende Migrationsstabilität der Farbstoffe auf. In dieser Schrift wird ebenfalls darauf hingewiesen, daß man hinreichend wasserverträgliche Farbstoffe auch während der Polymerisation zusetzen kann. Konkrete Hinweise auf diese Ausführungsform lassen sich der genannten Schrift jedoch nicht entnehmen.

Die DE-A 44 24 817 beschreibt "Fluoreszenzpigmente", worin ein Fluoreszenzfarbstoff in einer Polymermatrix auf der Basis vernetzter Poly(meth)acrylate gelöst vorliegt. Derartige Polymerisate sind durch radikalische Suspensionspolymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere, die wenigstens ein vernetzend wirkendes Monomer umfassen, in Gegenwart des Fluoreszenzfarbstoffs erhältlich. Derartige "Fluoreszenzpigmente" zeichnen sich durch eine verringerte Migrationsneigung der Fluoreszenzfarbstoffe aus. Von Nachteil ist jedoch, daß man durch das Herstellungsverfahren auf Pigmente mit Teilchengrößen $> 2 \mu\text{m}$ eingeschränkt ist. Zudem erhält man auf diese Weise keine sedimentationsstabile Polymerisatdispersion. Daher kommen derartige "Fluoreszenzpigmente" für eine Vielzahl von Anwendungen, beispielsweise Ink-Jet-Verfahren, nicht in Frage.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren für die Herstellung von farbstoffhaltigen Polymerisatdispersionen bereitzustellen, worin die Polymerisateilchen wenigstens einen organischen Farbstoff homogen, d. h. molekulardispers verteilt enthalten, wobei sich diese Dispersionen durch eine hohe Migrationsstabilität der in ihnen enthaltenen Farbstoffe auszeichnen. Weiterhin soll dieses Verfahren den Zugang zu feinteiligen, farbstoffenthaltenden, stabilen Polymerisatdispersionen eröffnen.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur radikalischen, wäßrigen Emulsionspolymerisation gelöst, bei dem man zur Polymerisation eine Öl-in-Wasser-Emulsion der Monomere einsetzt, wobei die Monomere den Farbstoff in gelöster Form aufweisen, vorausgesetzt, daß die Monomertropfchen im wesentlichen einen Durchmesser $< 500 \text{ nm}$ aufweisen. Konventionelle Emulsionspolymerisation hingegen führt nicht zum Erfolg.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Herstellung Farbstoff enthaltender, wäßriger Polymerisatdispersionen durch radikalische, wäßrige Emulsionspolymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere in Gegenwart Radikale bildender Initiatoren, wobei man wenigstens einen Teil der Monomere in Form einer Öl-in-Wasser-Emulsion E1 einsetzt, deren disperse Phase wenigstens einen öllöslichen Farbstoff enthält, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die disperse Phase von E1 im wesentlichen von farbstoffhaltigen Monomertropfchen mit einem Durchmesser $< 500 \text{ nm}$ gebildet wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren unterscheidet sich im wesentlichen von konventionellen Emulsionspolymerisationen durch die Tropfchengröße der zu polymerisierenden Monomeremulsion. Bei konventionellen Emulsionspolymerisationsverfahren weisen die Monomertropfchen im Polymerisationsgefäß im Unterschied zum erfindungsgemäßen Verfahren in der Regel Durchmesser oberhalb 1000 nm auf. Das Scheitern der konventionellen Emulsionspolymerisation bei der Herstellung farbstoffenthaltender Polymerisate läßt sich vermutlich darauf zurückführen, daß bei der konventionel-

len Emulsionspolymerisation die Monomertröpfchen lediglich als Reservoir für die zu polymerisierenden Monomere dienen, während die eigentliche Polymerisationsreaktion im wässrigen Dispergiermedium oder auf den im Verlauf der Polymerisation gebildeten Polymerisatteilchen stattfindet. Dabei diffundieren die Monomere, die in der Regel eine gewisse Wasserlöslichkeit aufweisen, von den Monomertröpfchen zu den Polymerisationszentren (eine ausführliche Diskussion des Mechanismus der radikalischen, wässrigen Emulsionspolymerisation findet sich z. B. in A. Echte, Handbuch der technischen Polymerchemie, S. 322 bis S. 345). Der Farbstoff hingegen, der in der Regel keine hinreichende Wasserlöslichkeit aufweist, bleibt in den Monomertröpfchen zurück; ein homogener Einbau der Farbstoffe in die Polymerisatteilchen ist somit nicht gewährleistet. Im erfindungsgemäßen Verfahren findet vermutlich in Abweichung zu 3 dem oben skizzierten Polymerisationsverlauf die Polymerisation in den Monomertröpfchen statt. Es kommt somit zu einem homogenen Einbau der Farbstoffe in die polymere Matrix.

Als ethylenisch ungesättigte Monomere im erfindungsgemäßen Verfahren kommen grundsätzlich alle Monomere in Betracht, die üblicherweise im Rahmen der radikalischen, wässrigen Makroemulsionspolymerisation eingesetzt werden können. Vorzugsweise wird die Hauptmenge der zu polymerisierenden Monomere von monoethylenisch ungesättigten Monomeren A mit einer Wasserlöslichkeit $> 0,01$ g/l gebildet. Hierzu zählen Olefine wie Ethylen oder Propen, vinylaromatische Monomere wie Styrol, α -Methylstyrol, o-Chlorstyrol oder Vinyltoluole, Vinyl- und Vinylidenhalogenide wie Vinyl- und Vinylidenchlorid, Ester aus Vinylalkohol und 1 bis 8 C-Atome aufweisenden Monocarbonsäuren wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl-n-butyrat oder Vinylhexanoat, Ester aus Allylalkohol und 1 bis 8 C-Atome aufweisenden Monocarbonsäuren wie Allylacetat, Allylpropionat, Allyl-n-butyrat und Allylhexanoat, Ester aus vorzugsweise 3 bis 6 C-Atome aufweisenden α,β -monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, wie insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure, mit im allgemeinen 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 8 und insbesondere 1 bis 4 C-Atome aufweisenden Alkanolen, wie insbesondere Acrylsäure- und Methacrylsäuremethyl-, -ethyl-, -n-butyl-, -tert.-butyl-, -iso-butyl- und -2-ethylhexylester, Maleinsäuredimethylester oder Maleinsäure-n-butylester, Nitrile α,β -monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren wie Acrylnitril sowie C_{4-8} -konjugierte Diene wie 1,3-Butadien und Isopren.

Die Monomere A umfassen weiterhin auch solche Monomere A', deren Homopolymerisate eine erhöhte Wasserlöslichkeit (d. h. > 60 g/l bei 25°C) aufweisen. Derartige Monomere A' dienen als modifizierende Monomere und werden in der Regel in Mengen < 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomere, vorzugsweise < 10 Gew.-% und insbesondere < 5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere, verwendet. Beispiele für Monomere A' sind 3 bis 6 C-Atome aufweisende, monoethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren und deren Amide, z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Acrylamid, Methacrylamid und Maleinimid. Weitere Beispiele für Monomere A' sind ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren und deren wasserlösliche Salze, wie Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure oder (Meth)acrylamido-2-methylpropansulfonsäure sowie ferner N-Vinylactame mit 3 bis 6 C-Atomen, wie N-Vinylpyrrolidon.

Für das erfindungsgemäße Verfahren, insbesondere für die Stabilität der Emulsion E1, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die zu polymerisierenden Monomere neben den Monomeren A mit einer Wasserlöslichkeit $> 0,01$ g/l auch solche Monomere B umfassen, die eine Wasserlöslichkeit $< 0,01$ g/l (bei 25°C und 1 atm) besitzen.

Vorzugsweise umfassen die zu polymerisierenden ethylenisch ungesättigten Monomere 50 bis 99,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere A und B, insbesondere 80 bis 99 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 90 bis 98 Gew.-%, wenigstens eines Monomers A und 0,5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 1 bis 20 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%, wenigstens eines Monomers B.

Beispiele für Monomere B, die eine wie vorstehend geforderte geringe Wasserlöslichkeit aufweisen, sind 2- und 4-n-Butylstyrol, p-tert.-Butylstyrol, Ester aus 3 bis 6 C-Atome aufweisenden α,β -monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und ≥ 12 C-Atome (in der Regel bis zu 30 C-Atome) aufweisenden Alkanolen wie z. B. Laurylacrylat und Stearylacrylat. Aber auch Ester aus Vinylalkohol oder Allylalkohol und ≥ 9 C-Atome (in der Regel bis zu 30 C-Atome) aufweisenden Alkancarbonsäuren, wie z. B. Vinylnonanoat, Vinyldecanoat, Vinylaurat und Vinylstearat, sowie im Handel befindliche Monomere VEOVA® 9-11 (VEOVA X ist ein Handelsname der Firma Shell und steht für Vinylster von Carbonsäuren, die auch als Versatic® X-Säuren bezeichnet werden), sind solche Monomere B. Aber auch Makromonomere wie Oligopropenacrylat sind solche Monomere B (ganz allgemein sind Makromonomere polymere oder oligomere Verbindungen, die wenigstens eine, meist endständige, ethylenisch ungesättigte Doppelbindung aufweisen; ihr relatives zahlenmittleres Molekulargewicht sollte für eine Verwendbarkeit als geringst wasserlösliches Monomeres B vorzugsweise nicht mehr als 100 000 betragen; in der Regel wird dieses relative zahlenmittlere Molekulargewicht 1000 bis 50 000 bzw. 2000 bis 50 000 betragen; Makromonomere sind dem Fachmann bekannt; ihre Herstellung ist beispielsweise in Makromol. Chem. 223 (1994) S. 29 bis 46 beschrieben). Ganz allgemein kommen als geringst wasserlösliche Monomere B alle diejenigen in Betracht, deren modale Löslichkeit bei 25°C und 1 atm in Wasser geringer als die entsprechende Löslichkeit von Laurylacrylat ist. Solche Monomeren B sind z. B. auch das Methacryloyl-Polybutylacrylat AB-6 und das Methacryloyl-Polystyrol A5-6 der Fa. Toa Gosei Kagaku KK (JP), die beide ein zahlenmittleres relatives Molekulargewicht von 6000 aufweisen. Aber auch Polyol 130 und Polyol 110 der Hüls AG (stereospezifisches, niedrigviskoses Polybutadien (75% 1,4-cis, 24% 1,4-trans, 1% vinyl), dessen dynamische Viskosität bei 20°C 3000 mPa · s beträgt) bilden als Makromonomere mit geringer Wasserlöslichkeit einsetzbare Verbindungen B.

Anstelle der Verwendung von Monomeren B kann die Stabilität der Emulsion E1 kann auch durch Einsatz nicht copolymerisierbarer Verbindungen B' mit einer Wasserlöslichkeit $< 0,01$ g/l verbessert werden. Derartige Verbindungen B' können gemeinsam mit den Monomeren B oder anstelle der Monomeren B verwendet werden. Verbindungen B' werden vorzugsweise in Mengen weniger als 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere A und B, verwendet.

Ein Beispiel für eine Verbindung B' ist Acronal® A 150 F, ein Poly-n-butylacrylat der BASF AG, dessen 50gew.-%ige Lösung in Ethylacetat bei 23°C und 1 atm eine Viskosität (bestimmt nach ISO 3219, DIN 53019, bei 250 s⁻¹) von 33 mPa · s aufweist.

Aber auch PnBa, ein Hochtemperaturlösungspolymerisat des n-Butylacrylats (120°C in Isopropanol) mit einem bei 25°C in Isopropanol bestimmten K-Wert von 24, kommt als Verbindung B' in Betracht. Der K-Wert ist eine relative Vis-

kositätszahl, die in Analogie zur DIN 53726 bestimmt wird. Er beinhaltet die Fließgeschwindigkeit des reinen Lösungsmittels relativ zur Fließgeschwindigkeit der 0,1 gew.-%igen Lösung des Polymerisats im selben Lösungsmittel (vgl. auch Cellulosechemie, Vol. 13 (1932), S. 58–64, und Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 23, S. 967–968). Der K-Wert ist ein Maß für das mittlere Molekulargewicht eines Polymerisats. Ein hoher K-Wert entspricht dabei einem hohen mittleren Molekulargewicht.

Mögliche Verbindungen B' sind ferner Harze wie Kollophoniumharze (vgl. Ullmann's Encycl. Techn. Chem., 4. Auflage (1976), Vol. 12, S. 525–538) und Kohlenwasserstoffharze (vgl. Encycl. Polym. Sci. Eng. (1987) Vol. 7, S. 758–782), wie z. B. Kristalex F 85 der Fa. Hercules. Beispielhaft genannt sei Foral® 85 E, ein Glycerinester von hochhydriertem Kollophoniumharz (Erweichungspunkt: 86°C) der Fa. Hercules. Weiter kommen als Verbindungen B' Polystyrole in Betracht (vgl. C.M. Miller et al., J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 32, 2365–2376, 1994).

Aber auch sonstige wasserunlösliche, öllösliche Substanzen wie aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe (z. B. Hexadekan), Filmbildhilfsmittel oder Weichmacher wie Plastilit® 3060 der BASF (ein technisches Gemisch der Di-n-butylester von C₄-C₆-Dicarbonsäuren) kommen als mögliche Verbindungen B' in Betracht.

Im erfindungsgemäßen Verfahren hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die zu polymerisierenden Monomere auch vernetzende Monomere C umfassen. Hierbei handelt es sich insbesondere um Monomere C, die wenigstens 2 nichtkonjugierte Doppelbindungen aufweisen. Derartige Monomere C werden, sofern erwünscht, in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomere, insbesondere 0,5 bis 20 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, eingesetzt.

Geeignete Monomere C umfassen z. B. die Vinyl-, Allyl- und Methallylester der oben genannten ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren ebenso wie die Ester dieser Säuren mit Tricyclodecenyalkohol, insbesondere die Ester der Methacrylsäure und der Acrylsäure, die Ester der oben genannten ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen, wie Ethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Butandiolldiacrylat, Butandiolldimethacrylat, Hexandiolldiacrylat, Hexandiolldimethacrylat, Tris(hydroxymethyl)ethantriacyrat und -trimethacrylat, Pentaerythrittriacyrat und -trimethacrylat, ferner die Allyl- und Methallylester von polyfunktionellen Carbonsäuren, wie Diallylmalcat, Diallylfumarat, Diallylphthalat. Typische Monomere C sind auch Verbindungen, wie Divinylbenzol, Divinylnharstoff, Diallylnharstoff, Triallylcyanurat, N,N'-Divinyl und N,N'-Diallylimidazolidin-2-on, sowie Methylenbisacrylamid und Methylenbismethacrylamid.

Anstelle oder gemeinsam mit den Monomeren C können auch monoethylenisch ungesättigte Monomere D verwendet werden, die anstelle der wenigstens einen weiteren ethylenisch ungesättigten Bindung eine funktionelle Gruppe aufweisen, die zur nachträglichen Vernetzung des Polymerisats oder zu einer Reaktion mit einer funktionellen Gruppe des Farbstoffs, die nicht zum Chromophor des Farbstoffs gehört, in der Lage ist. Üblicherweise sind derartige funktionelle Gruppen ausgewählt unter Epoxy-, Hydroxy-, N-Methylol- oder Carbonylgruppen. Beispiele für Monomere D sind N-Alkylolamide der oben genannten ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, z. B. N-Methylol(meth)acrylamid, die Hydroxyalkylester der oben genannten ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, insbesondere Hydroxyethyl(meth)acrylat, die Bisacetonylamide der oben genannten ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, insbesondere N,N-Bisacetonyl(meth)acrylamid, ferner die Vinyl-, Allyl- und Methallylglycidylether, Glycidylester der oben genannten ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, wie Glycidyl(meth)acrylat, und weiterhin die Ester von Acetylessigsäure mit den Hydroxyalkylestern der oben genannten ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, z. B. Acetylacetoxyethyl(meth)acrylat. Die genannten Monomere D können, sofern gewünscht, in Mengen von 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomere, mitpolymerisiert werden. In der Regel wird die Gesamtmenge an Monomeren C und Monomeren D 30 Gew.-% und insbesondere 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomere, nicht überschreiten. In einer bevorzugten Ausführungsform umfassen die zu polymerisierenden Monomere wenigstens ein Monomer C und/oder D in einer Gesamtmenge von > 0,1 Gew.-%.

Ferner kann es von Vorteil sein, wenn man das erfindungsgemäße Verfahren in Gegenwart einer Silicium-organischen Verbindung durchführt, die bei Hydrolyse Silanolgruppen bildet und wenigstens eine polymerisationsaktive Gruppe aufweist. Unter polymerisationsaktiven Gruppen sind solche funktionellen Gruppen zu verstehen, die bei einer radikalischen Polymerisationsreaktion mit der wachsenden Polymerkette unter Ausbildung einer kovalenten Bindung reagieren. Bevorzugte copolymerisationsaktive Gruppen sind insbesondere Mercaptogruppen und ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen. Beispiele für derartige Verbindungen umfassen beispielsweise Vinyl-, Allyl-, Methallyltrialkoxysilane, z. B. Vinyl-, Allyl- und Methallyltrimethoxysilan, weiterhin Acryloxyalkyl- und Methacryloxyalkyltrialkoxysilane wie Methacryloxypropyltrimethoxysilan und Methacryloxypropyltriethoxysilan, und ferner γ -Mercaptoalkyltrialkoxysilane, wie 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan. Derartige Verbindungen zählen ebenfalls zu den vernetzend wirkenden Monomeren D und können in Mengen von bis zu 20 Gew.-%, insbesondere bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomere, mitpolymerisiert werden.

Als öllösliche Farbstoffe kommen für das erfindungsgemäße Verfahren alle jene Farbstoffe in Frage, die in den zu polymerisierenden Monomeren eine hinreichende Löslichkeit aufweisen. Geeignete Farbstoffe sind insbesondere solche, deren Löslichkeit in den Monomeren > 0,01 Gew.-%, vorzugsweise > 0,05 Gew.-%, insbesondere > 0,1 Gew.-%, besonders bevorzugt > 0,5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt > 1 Gew.-% ist. In der Regel wird man die Farbstoffe in Mengen von 0,001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,02 bis 5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere, einsetzen.

Die erfindungsgemäß zur Anwendung kommenden Farbstoffe weisen in der Regel einen Chromophor mit einem ausgedehnten π -Elektronensystem und vorzugsweise wenigstens einen oder mehrere Substituenten auf, welche die Löslichkeit der Farbstoffe in unpolaren oder wenig polaren Medien, z. B. den Monomeren, verbessern. Geeignete Substituenten umfassen Alkyl, das gegebenenfalls auch durch Heteroatome unterbrochen und/oder Hydroxy oder Halogen substituiert ist, Alkoxy, Dialkylamino, Dialkylaminocarbonyl, Alkylloxycarbonyl, Alkylcarbonylamino, Alkylcarbonyloxy, Aryl, Aryloxy, Arylcarbonyl, Arylcarbonyloxy, Arylcarbonylamino, Aryloxycarbonyl, Arylaminocarbonyl, Arylalkyl, Cycloalkyl, Halogen.

Unter Alkyl ist hier und im folgenden sowohl lineares oder verzweigtes Alkyl zu verstehen, das, sofern angegeben,

durch ein oder mehrere, nicht benachbarte Sauerstoffatome, Schwefelatome, Iminogruppen oder Alkyliminogruppen unterbrochen und/oder ein oder mehrfach durch Halogen oder Hydroxy substituiert sein kann. Beispiele für unsubstituierte Alkylgruppen umfassen Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, 2-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert.-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, 1-Ethylpentyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, Isooctyl, Nonyl, Isononyl, Decyl, Isodecyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Isotridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Eicosyl. Beispiele für durch Sauerstoff unterbrochene Alkylgruppen umfassen 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2- oder 3-Methoxypropyl, 2- oder 3-Ethoxypropyl, 2- oder 3-Propoxypropyl, 2- oder 3-Isopropoxypropyl, 2- oder 3-Isopropoxypropyl, 2- oder 3-Butoxypropyl, 2- oder 3-(2-Ethylhexyloxypropyl) etc. Halogensubstituierte Alkylgruppen umfassen insbesondere Perfluoralkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, wie Trifluormethyl. Beispiele für Hydroxy-substituierte Alkylgruppen sind Hydroxymethyl, 1- oder 2-Hydroxyethyl, 1-, 2- oder 3-Hydroxypropyl, 1,2-Bishydroxyethyl.

Unter Aryl versteht man insbesondere Phenyl oder Naphthyl, das gegebenenfalls durch 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkyloxy, Halogen, Hydroxy, das gegebenenfalls auch ethoxyliert sein kann, substituiert ist. Arylalkyl steht für Aryl, das durch eine Alkylengruppe, die vorzugsweise 1 bis 6 und insbesondere 1 bis 4 C-Atome aufweist, gebunden ist. Beispiele für C₁-C₄-Alkylen umfassen Methylen, 1,1-Ethylen, 1,2-Ethylen, 1,1-Propylen, 1,2-Propylen, 2,2-Propylen, 1,3-Propylen und 1,4-Butylen. Beispiele für Arylalkyl umfassen insbesondere Benzyl und 2-Phenylethyl, die gegebenenfalls auch substituiert sind.

Beispiele für Cycloalkyl sind aliphatische Monocyclen wie Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl sowie aliphatische Polycyclen wie Norbornyl, Adamantyl oder Decahydronaphthyl, die wie Aryl substituiert sein können. Unter Heterocycloalkyl versteht man aliphatische mono- und polycyclische Reste, die wenigstens ein Heteroatom, z. B. S, O und/oder N, im Ring aufweisen. Beispiele hierfür sind Pyrrolidinyl, Furanyl, Piperidinyl, Oxazolidinyl, Morpholinyl und Tetrahydropyranyl. Unter Heteroaryl versteht man Reste, die sich von gegebenenfalls substituierten oder benzanellierten Heteroaromaten wie Thiophen, Pyrrol, Pyrazol, Imidazol, Oxazol, Thiazol, Pyridin, Pyrimidin, Pyridazin, Triazin, Chinolin, Chinazolin u.ä ableiten.

Im erfindungsgemäßen Verfahren sind die organischen, öllöslichen Farbstoffe beispielsweise ausgewählt unter öllöslichen Derivaten des Naphthalins, des Perylens, des Terryllens, des Quarteryllens, des Diketopyrrolopyrrols, von Perinonfarbstoffen, Cumarinfarbstoffen, Oxazinfarbstoffen, Anthracenfarbstoffen, Naphthacenfarbstoffen, Anthrachinonfarbstoffen, Azofarbstoffen, Methinfarbstoffen, Isoindolin- und Isoindolinonfarbstoffen, Porphyrinen, Phthalocyaninen und Naphthalocyaninen, sowie den Metallkomplexen der dreileitigen Farbstoffklassen. Hier und im Folgenden ist unter der Öllöslichkeit des Farbstoffs zu verstehen, daß der Farbstoff in den zu polymerisierenden Monomeren zumindest begrenzt löslich ist, so daß er unter Polymerisationsbedingungen in den Monomeren gelöst oder gegebenenfalls molekulardispers verteilt (d. h. in Form von bi- oder höhermolekularen Aggregaten homogen in der Monomerphase verteilt) vorliegt.

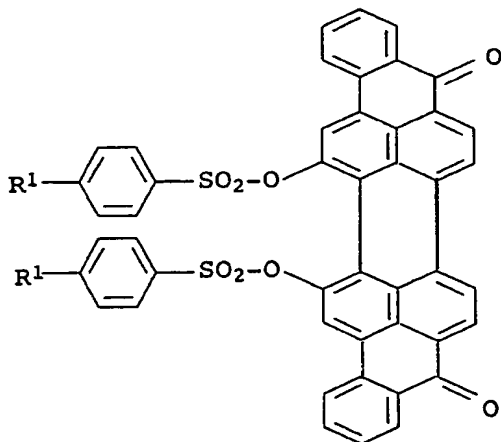
Geeignete öllösliche Cumarinfarbstoffe sind beispielsweise in der US-A 3 880 869 und der DE-A 44 24 817 beschrieben, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird.

Geeignete unpolare Perylenfarbstoffe sind beispielsweise solche, wie sie in der US-A 4 618 694, der DE-A 24 51 782, der US-A 379 934, der US-A 4 446 324, der EP-A 277 980, der EP-A 657 436 oder der WO 96/22332 beschrieben sind. Weitere geeignete unpolare Perylenfarbstoffe lassen sich beispielsweise der EP-A 73 007 entnehmen. Auf die genannten Druckschriften wird hiermit in vollem Umfang Bezug genommen.

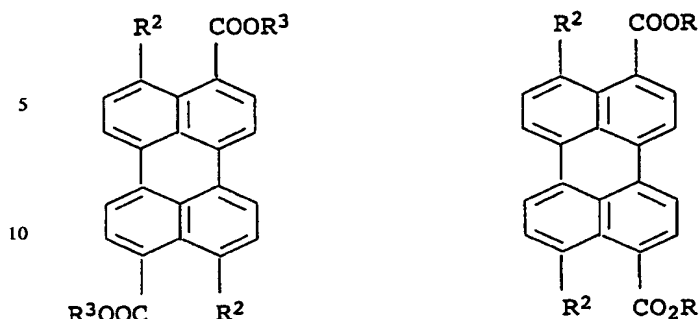
Geeignete Naphthalinfarbstoffe umfassen unter anderem Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimide, die am Imid-Stickstoff mit unsubstituiertem, linearem oder verzweigten C₁-C₂₀-Alkyl oder Aryl substituiert sind, und die in der 4- und/oder der 5-Position des Naphthalinrings C₁-C₆-Alkoxy-Substituenten aufweisen können.

Geeignete Anthracenfarbstoffe umfassen unter anderem 9,10-Diphenylanthracen, 9,10-Bisphenylethynylanthracen, 1,8-Dichloro-9,10-bisphenylethynylanthracen. Beispiele für geeignete Anthracenfarbstoffe lassen sich beispielsweise Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A2, S. 402 f. entnehmen. Geeignete Porphyrinfarbstoffe umfassen beispielsweise Tetraphenylporphyrin und Octaethylporphyrin sowie deren Zink- oder Nickelkomplexe.

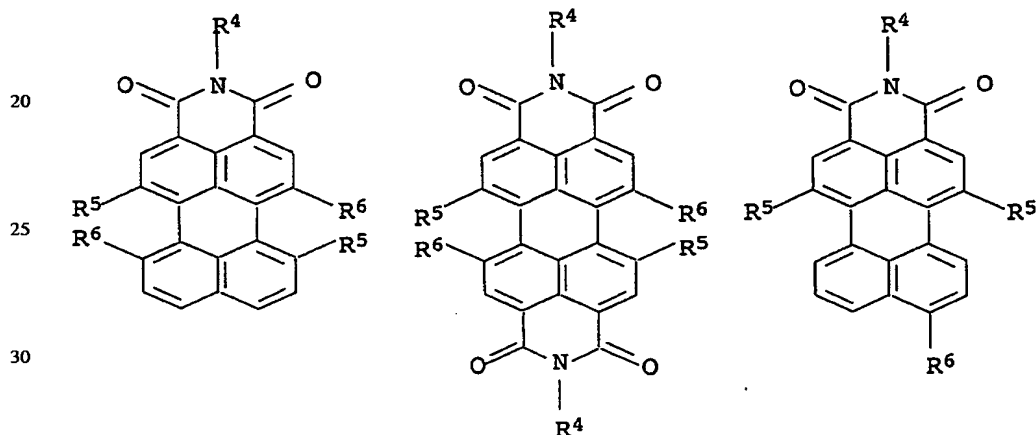
Besonders hervorzuheben sind die folgenden Farbstoffe:



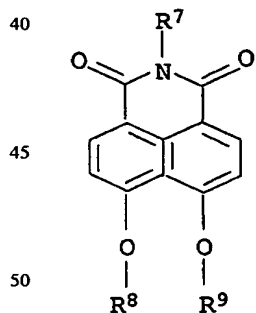
Hierin steht R¹ für einen Alkylrest, insbesondere einen C₁-C₁₃-Alkylrest



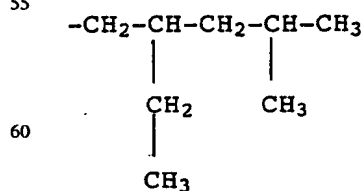
Hierin steht R^2 für ein Wasserstoffatom oder eine Cyanogruppe und R^3 für eine C_1 - C_{11} -Alkylgruppe



Hierin steht R^4 für C_5 - C_{20} -Alkyl, das gegebenenfalls durch ein oder mehrere, nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen ist, oder Phenyl, das gegebenenfalls durch C_1 - C_{13} -Alkyl oder C_1 - C_{13} -Alkoxy ein- oder mehrfach substituiert ist, und R^5 und R^6 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Chlor, Brom, Phenoxy oder durch Halogen, Cyano, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Phenoxy



Hierin steht R^7 für C_5 - C_{20} -Alkyl, das gegebenenfalls durch ein Sauerstoffatom unterbrochen ist, oder Phenyl, das durch C_1 - C_{13} -Alkyl oder C_1 - C_{13} -Alkoxy ein- oder mehrfach substituiert ist, bevorzugt für



und R^8 und R^9 für C_1 - bis C_6 -Alkyl.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden Farbstoffe eingesetzt, die wenigstens eine copolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Doppelbindung aufweisen, die nicht zum Chromophor des Farbstoffs gehört. In der Regel handelt es sich dabei um solche Farbstoffe, die durch die allgemeine Formel I

Q-X-S-P (I)

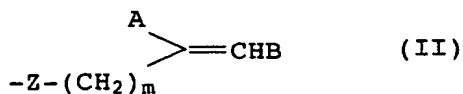
beschrieben werden, worin

X ausgewählt ist unter einer Einfachbindung, Ethynylen oder $(CH_2)_k-X'$ mit $k = 0, 1, 2, 3$ oder 4 und

X' ausgewählt ist unter $-O-$; $-N(R)-$; $-S-$; $-O-C(O)-$; $-O-C(O)-O-$; $-O-C(O)-N(R')-$; $-N(R')-C(O)-$; $-N(R')-C(O)-O-$; $-N(R')-C(O)-N(R'')$; $-C(O)-N(R'')$; $-C(O)-O-$; $-C(O)-N(R')-$; $-S(O)_2-O-$; $-S(O)_2-N(R')-$; $-O-S(O)_2-$; $-N(R')-S(O)_2-$; hierin stehen R für Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C_1-C_6 -Alkyl, Aryl, Aryl- C_1-C_6 -alkyl, C_1-C_6 -Alkylcarbonyl, Arylcarbonyl oder Formyl und R', R'' unabhängig voneinander für Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C_1-C_6 -Alkyl, Aryl oder Aryl- C_1-C_6 -alkyl, die gegebenenfalls durch OH, Halogen, C_1-C_4 -Alkyl oder C_1-C_4 -Alkyloxy substituiert sind.

S ausgewählt ist unter einer Einfachbindung, C_1-C_{12} -Alkylen, das durch ein oder mehrere, nicht benachbarte Sauerstoffatome, Schwefelatome oder (Alkyl)iminogruppen unterbrochen sein kann, 1,2-, 1,3-, 1,4-Phenylen, das gegebenenfalls ein oder zwei Substituenten aufweist, ausgewählt unter C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkyloxy oder Halogen, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Xylylen, das gegebenenfalls wie Phenylen substituiert ist, und

P für eine polymerisierbare Gruppe der allgemeinen Formel II



steht, worin

A und B unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1-C_6 -Alkyl, Phenyl stehen oder A und B gemeinsam mit der Doppelbindung, an die sie gebunden sind, einen Cyclopenten- oder Cyclohexenring bilden,

m für 0, 1, 2 oder 3 steht und

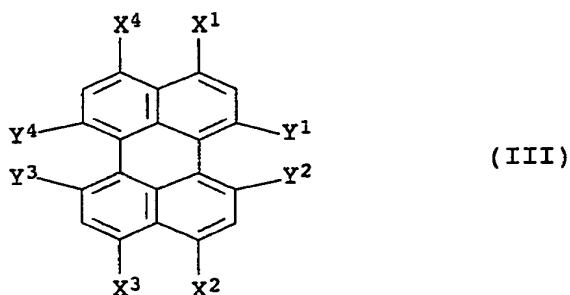
Z eine Einfachbindung bedeutet oder eine der oben für X' angegebenen Bedeutungen besitzt und

Q für den Chromophor eines organischen Farbstoffs steht.

In Formel I steht X vorzugsweise für eine Einfachbindung, Ethynylen oder für X' ($k = 0$). S ist vorzugsweise ausgewählt unter einer Einfachbindung, C_1-C_{12} -Alkylen, insbesondere C_1-C_6 -Alkylen, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Phenylen. Q leitet sich vorzugsweise von einem der oben genannten Farbstoffe, insbesondere von Perylenfarbstoffen ab. P steht vorzugsweise für eine Gruppe der allgemeinen Formel II, worin A für Wasserstoff oder C_1-C_4 -Alkyl, insbesondere Methyl, B für Wasserstoff oder Methyl stehen und $m = 0$ oder 1 ist. Insbesondere steht P für Vinyl, Allyl, Methallyl, Acrylamido, Methacrylamido, Acryloxy, Methacryloxy, 3-Vinylureido, 3-Allylureido, 3-Methallylureido, N-Vinylaminocarbonyloxy, N-Allylaminocarbonyloxy oder N-Methallylcarbonyloxy.

Copolymerisierbare Farbstoffe der allgemeinen Formel I sind grundsätzlich bekannt. So beschreiben beispielsweise die EP-A-090 282 und die EP-A-260 687 copolymerisierbare Anthrachinonfarbstoffe der allgemeinen Formel I. Aus der EP-A-090 282 sind zudem copolymerisierbare Azofarbstoffe bekannt.

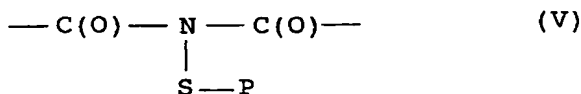
In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden copolymerisierbare Perylenfarbstoffe der allgemeinen Formel III



eingesetzt, worin eine oder zwei der Gruppen X^1 bis X^4 , Y^1 bis Y^4 für einen Rest der allgemeinen Formel IV

-X-S-P (IV)

stehen, worin X, S und P die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzen, oder X^1 gemeinsam mit X^4 und/oder X^2 gemeinsam mit X^3 auch eine Gruppe der allgemeinen Formel V



bedeuten können, worin S und P eine der vorgenannten Bedeutungen besitzen und

die verbleibenden Gruppen X^1 bis X^4 , Y^1 bis Y^4 unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C_1-C_{12} -Alkyl, das gegebenenfalls durch ein oder mehrere, nicht benachbarte Sauerstoffatome, Schwefelatome oder durch (Alkyl)iminogruppen unterbrochen und/oder durch OH und/oder Halogen substituiert sein kann, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, Aryl- C_1-C_6 -alkyl, Heteroaryl- C_1-C_6 -alkyl, C_2-C_{18} -Alkynyl, Arylethynyl, Tris(C_1-C_4 -alkyl)silylethynyl, Cyano, Nitro, Halogen und/oder für Atomgruppen ausgewählt unter:

$-O-R$; $-O-C(O)-R$; $-N(R')-C(O)-R$; $-NRR'$; $-C(O)-R$; $-C(O)-OR$; $-C(O)-NRR'$; $-N(R')-C(O)-OR$; $-N(R')C(O)-NRR'$,

-O-S(O)₂-R', -N(R')-S(O)₂-R" stehen. R, R' und R" weisen hierin die zuvor angegebenen Bedeutungen auf.

In den verbleibenden Gruppen X¹ bis X⁴ können X¹ gemeinsam mit X⁴ und/oder X² gemeinsam mit X³ auch für -X'-C(O)-, -C(O)-N(R'')-C(O)- oder -C(O)-O-C(O)- stehen, worin R'' die zuvor für R' bzw. R" angegebenen Bedeutungen besitzt und X'' für -CH=CH-, 1,2-Phenylen, 1,2-Naphthylen, 2,3-Naphthylen oder 2,3-Pyridinylen steht, die gegebenenfalls mit C₁-C₄-Alkylen, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen ein- oder zweifach substituiert sind.

Farbstoffe der allgemeinen Formel III, worin X¹ gemeinsam mit X⁴ für eine Gruppe der allgemeinen Formel V gemäß der obigen Definition und X² gemeinsam mit X³ für eine Gruppe der allgemeinen Formel -C(O)-N(R'')-C(O)- stehen, sind aus der US-A-4,667,036 und der EP-A-422 535 bekannt. Diese Farbstoffe sind für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet. Ihre Zugänglichkeit ist jedoch aufgrund des unsymmetrischen Substitutionsmusters und der daraus resultierenden aufwendigen Herstellung begrenzt.

Farbstoffe der allgemeinen Formel III, ausgenommen solche Farbstoffe, worin X¹ gemeinsam mit X⁴ für eine Gruppe der allgemeinen Formel V und X² gemeinsam mit X³ für eine Gruppe der allgemeinen Formel -C(O)-N(R'')-C(O)- stehen, sind neu und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

In bevorzugten Farbstoffen der allgemeinen Formel III bilden X¹ und X⁴ entweder eine Gruppe der allgemeinen Formel V gemäß obiger Definition (Farbstoffe IIIa) oder eine Gruppe der Formel -C(O)-N(R'')-C(O)- (Farbstoffe IIIb).

In den Farbstoffen IIIa weisen die verbleibenden Gruppen X² und X³ vorzugsweise vorzugsweise eine von -X-S-P verschiedene Bedeutung auf und sind insbesondere unabhängig voneinander ausgewählt unter Wasserstoff, linearem oder verzweigtem C₁-C₁₂-Alkyl, das gegebenenfalls durch ein oder mehrere, nicht benachbarte Sauerstoffatome, Schwefelatome oder durch (Alkyl)iminogruppen unterbrochen und/oder durch Halogen substituiert ist, Alkyloxy, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Aryloxy oder Halogen stehen. Y¹ bis Y⁴ weisen in den Farbstoffen IIIa eine der vorgenannten, von X-S-P verschiedenen Bedeutungen auf.

In den Farbstoffen IIIb steht vorzugsweise eine der Gruppen X² oder X³ für eine Gruppe -X-S-P. Die verbleibende Gruppe X² oder X³ weist dann eine der vorgenannten, von X-S-P verschiedenen Bedeutungen auf.

Bevorzugt werden auch Perylenfarbstoffe der allgemeinen Formel III, worin X¹, X³ und X⁴ unabhängig voneinander ausgewählt unter Wasserstoff, linearem oder verzweigtem C₁-C₁₂-Alkyl, das gegebenenfalls durch ein oder mehrere, nicht benachbarte Sauerstoffatome, Schwefelatome oder durch (Alkyl)iminogruppen unterbrochen und/oder durch OH und/oder Halogen substituiert sein kann, Alkyloxy, Cycloalkyl, Cycloalkyloxy, C₂-C₈-Alkynyl, Tris-(C₁-C₄-alkyl)silylethynyl, Aryl, Aryloxy, Halogen oder Cyano, X² für eine Gruppe der allgemeinen Formel IV

-X-S-P (IV)

steht, worin X, S und P die zuvor angegebenen Bedeutungen aufweisen, und Y¹-Y⁴ die zuvor angegebenen, von -X-S-P verschiedenen Bedeutungen besitzen (Farbstoffe IIIc).

Eine vierte Klasse von Farbstoffen der allgemeinen Formel III betrifft solche Farbstoffe, worin sowohl X¹ mit X⁴ als auch X² mit X³ für eine Gruppe der allgemeinen Formel V gemäß obiger Definition stehen (Farbstoffe III d).

Vorzugsweise stehen Y¹ bis Y⁴ in Formel III für Wasserstoff oder Halogen, oder Phenoxy, wobei letzteres gegebenenfalls substituiert ist. Bevorzugte Substituenten sind hierbei Halogen, insbesondere Chlor und Brom, C₁-C₄-Alkyl, z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl und tert.-Butyl, oder C₁-C₄-Alkyloxy, z. B. Methoxy, Ethoxy, n-Propyloxy, n-Butyloxy oder tert.-Butyloxy.

Die Gruppe S in Formel IV oder V steht vorzugsweise für eine Einfachbindung, für lineares oder verzweigtes, vorzugsweise lineares C₁-C₁₂-Alkyl, 1,4-Phenylen oder 1,4-Phenylen-C₁-C₄-alkylen. X steht vorzugsweise für Ethinylen oder eine Einfachbindung.

Ganz besonders bevorzugte Perylenfarbstoffe der allgemeinen Formel III weisen eine Gruppe der allgemeinen Formel IV oder V auf, worin P für Vinyl, Allyl, Methallyl, Acrylamido, Methacrylamido, Acryloxy, Methacryloxy, 3-Vinylureido, 3-Allylureido, 3-Methallylureido, N-Vinylaminocarbonyloxy, N-Allylaminocarbonyloxy oder N-Methallylaminocarbonyloxy steht.

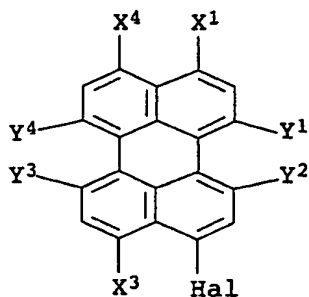
Die erfindungsgemäßen Farbstoffe der allgemeinen Formel III können nach üblichen Verfahren, ausgehend von bekannten Perylenderivaten, hergestellt werden. Perylenderivate, die als Ausgangsverbindungen geeignet sind, werden z. B. in der EP-A-238 436, der EP-A-465 410, der WO 97/22 607 und der WO 96/22 332 sowie von Rademacher et al., Chem. Ber. 115, 1982, 2972, Quante et al., Macromol. Chem. Phys. 197, 1996, 4029, Feiler et al., Liebigs Ann. 1995, 1229, Schlichting et al., Liebigs Ann./Recueil 1997, 395 und Kaiser et al., Chem. Ber. 124, 1991, 529 beschrieben.

Üblicherweise werden in die bekannten Perylenderivate nach konventionellen Methoden, beispielsweise durch Veresterung oder Amidierung von Perylencarbonsäuren, durch Imidierung von Perylendicarbonsäuren, durch Veresterung oder Veretherung von Hydroxylgruppen-funktionalisierten Perylenen, durch Alkylierung von Perylencarbonsäureamiden oder von Perylencarbonsäureimiden (bzw. von Perylentetracarbonsäurediimiden) Gruppen -X-S-R^f oder Gruppen -X-S-P eingeführt. Hierin weisen X, S und P die oben genannten Bedeutungen auf. R^f steht für eine funktionelle Gruppe, die in eine polymerisierbare Gruppe P umgewandelt werden kann, oder die zur Ausbildung einer chemischen Bindung mit einer ethylenisch ungesättigten Verbindung W, welche eine zu R^f komplementäre reaktive Gruppe R^w aufweist, in der Lage ist.

Grundsätzlich kann die reaktive Gruppe R^f auch in latenter Form vorliegen und erst durch eine nachfolgende chemische Modifizierung in die reaktive Form R^f überführt werden. Übliche reaktive Gruppen R^f umfassen Hydroxylgruppen, primäre und sekundäre Aminogruppen, die mit ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren oder Carbonsäurederivaten, wie Carbonsäurechloriden, -anhydriden, oder mit Isocyanaten oder Allylhalogeniden zu den gewünschten Endprodukten umgesetzt werden können. Die Gruppen -X-S-R^f und -X-S-P können auch durch Übergangsmetall-katalysierte Aryl/Aryl-Kupplung, Aryl/Alkynyl-Kupplung oder durch Heck-Reaktion in die Perylenverbindung eingeführt werden. Die vorgenannten Reaktionstypen sind dem Fachmann grundsätzlich bekannt und können in analoger Weise zur Herstellung der erfindungsgemäßen Perylenverbindungen eingesetzt werden (vgl. hierzu J. March, Advanced Organic Chemistry,

John Wiley & Sons, New York, 1992; Larock, Comprehensive Organic Transformations, VHC Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1989).

Die Farbstoffe IIIb und IIIc sind beispielsweise ausgehend von Perylenverbindungen der allgemeinen Formel VI



(VI)

zugänglich, worin X^1 , X^3 und X^4 sowie Y^1 bis Y^4 eine der vorgenannten von Halogen und -X-S-P verschiedenen Bedeutungen besitzen und Hal für Halogen, insbesondere Brom, steht. Vorzugsweise sind X^1 und X^4 unabhängig voneinander ausgewählt unter Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl oder Aryl. X^1 und X^4 können auch gemeinsam für $-C(O)-N(R'')-C(O)-$ stehen. X^3 steht insbesondere für Wasserstoff. Derartige Verbindungen werden z. B. von Schlichting et al. (siehe oben) sowie in der WO 96/22 332 beschrieben. Die Verbindungen der allgemeinen Formel VI können dann analog der bei Schlichting et al. (siehe oben) beschriebenen Vorgehensweise mit geeigneten ω -funktionalisierten Alkinen umgesetzt werden (siehe auch Tetrahedron Lett. 50, 1975, 4467). Aus den Kupplungsprodukten können dann gegebenenfalls nach Hydrierung der Ethinylgruppen reaktive Gruppen, z. B. OH-Gruppen oder NH_2 -Gruppen nach konventionellen Methoden (siehe z. B. Schlichting et al. und dort angegebene zitierte Literatur) freigesetzt werden, die anschließend mit einer reaktiven ethylenisch ungesättigten Verbindung W, z. B. dem Säurechlorid einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure wie Acrylsäurechlorid oder einem ethylenisch ungesättigten Isocyanat, wie Allylisocyanat, zu den gewünschten Verbindungen IIIa bzw. IIIb umgesetzt werden. Üblicherweise wird man die letztgenannte Umsetzung in einem inerten, aprotischen Lösungsmittel, z. B. in einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Ether, einem aromatischen Kohlenwasserstoff oder in einem Stickstoff enthaltenden Lösungsmittel wie Pyridin, Chinolin oder N-Methylpyrrolidon durchführen.

Vorzugsweise wird man die Umsetzung der Säurechloride in Gegenwart einer Base durchführen. Übliche Basen sind Trialkylamine, wie Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, ferner Diazabicyclooctan und Diazabicycloundecen. Das Verhältnis von Base zu Säurechlorid wird üblicherweise äquimolar gewählt.

Bezogen auf die reaktive Gruppe im Perylen wird das Säurechlorid vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 5 Moläquivalenten und das Isocyanat in einer Menge von 1 bis 3 Moläquivalenten eingesetzt.

Die Reaktionstemperatur liegt üblicherweise in einem Bereich von 20 bis 150°C und richtet sich nach Reaktivität und Polymerisationsneigung der Verbindung W. Bei der Umsetzung von Hydroxyalkylperylenen mit Acrylsäurechlorid liegt sie bevorzugt im Bereich von 20 bis 70°C, bei Umsetzung mit Methacrylsäurechlorid im Bereich von 40 bis 90°C und bei Umsetzung mit Isocyanaten im Bereich von 80 bis 140°C.

Verbindungen der allgemeinen Formel VI können auch einer asymmetrischen Aryl/Aryl-Kupplung mit Arylboronsäureestern in Gegenwart von Palladium(0)-Verbindungen unterworfen werden. Vorteilhafterweise können die Arylboronsäuren bereits eine copolymerisierbare Doppelbindung enthalten, da diese unter Kupplungsbedingungen nicht angegriffen wird. Beispiele für geeignete Arylboronsäuren mit copolymerisierbaren Doppelbindungen sind o-, m- und para-Styrolboronsäuren. Selbstverständlich können die Arylboronsäuren auch Funktionalitäten R^f aufweisen, die, gegebenenfalls nach chemischer Modifizierung mit einer ethylenisch ungesättigten Verbindung W zum gewünschten Endprodukt der allgemeinen Formel III umgesetzt werden können.

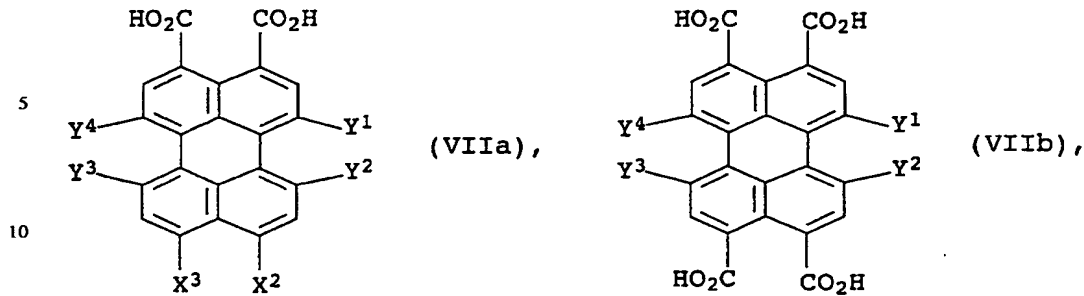
Üblicherweise erfolgt die Umsetzung des Perylens VI in einer Mischung aus einer wässrigen Lösung einer anorganischen Base und einem organischen, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel.

Geeignete Basen sind Alkalimetallhydroxide und -carbonate. Geeignete organische Lösungsmittel sind Alkylaromaten wie Toluol oder Xylol.

Geeignete Palladium(0)-Verbindungen sind insbesondere Tetrakis(triarylphosphin)palladium und Tetrakis(trialkylphosphin)palladium, z. B. Tetrakis(triphenylphosphin)palladium. Vorzugsweise wird die Palladium(0)-Verbindung in einer Menge von 8 bis 10 mol-%, bezogen auf das Perylen VI, eingesetzt. Die Arylboronsäure wird vorzugsweise in einer Menge von 1,1 bis 1,4 Moläquivalenten, bezogen auf das Perylen VI, eingesetzt.

Die Reaktionstemperaturen liegen üblicherweise im Bereich von 80 bis 120°C, die Reaktionsdauer im Bereich von 10 bis 18 h.

Farbstoffe IIIa und IIId sind in einfacher Weise dadurch erhältlich, daß man eine Perylendicarbonsäure der allgemeinen Formel VIIa oder eine Perylentetracarbonsäure der allgemeinen Formel VIIb, vorzugsweise deren innere Anhydride



worin X^2 , X^3 und Y^1 bis Y^4 die vorgenannten, von -X-S-P verschiedenen Bedeutungen aufweisen, mit einem primären Amin, das eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung trägt, z. B. Allylamin, oder mit einem primären Amin, das eine weitere reaktive Gruppe R^f (siehe oben) aufweist und anschließend die reaktive Gruppe R^f in eine polymerisierbare Gruppe P in der oben beschriebenen Weise umwandelt. Die Umsetzung der Dicarbonsäure VIIa bzw. der Tetracarbonsäure mit dem primären Amin erfolgt in Analogie zu bekannten Verfahren (siehe z. B. WO 96/22 331 und dort zitierte Literatur).

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in der Regel so durchgeführt, daß man in einem ersten Schritt aus den zu polymerisierenden Monomeren und dem Farbstoff eine Emulsion E1 erzeugt, worin die Monomertropfchen einen Durchmesser < 500 nm und vorzugsweise im Bereich von 100 bis 400 nm aufweisen. Anschließend wird die Emulsion E1 mit wenigstens einem Initiator unter Temperaturbedingungen, unter denen der Initiator eine radikalische Polymerisation der ethylenisch ungesättigten Bindungen auslöst, in Kontakt gebracht.

Die Herstellung der für das erfindungsgemäße Verfahren zu verwendenden wäßrigen Emulsion E1 erfolgt zweckmäßigerweise ausgehend von konventionellen Öl-in-Wasser-Emulsionen der Monomere, wobei der Farbstoff bereits gelöst oder molekulardispers verteilt in den Monomertropfchen vorliegt. Derartige konventionelle Emulsionen (im Folgenden auch als Makroemulsion bezeichnet) können beispielsweise dadurch erhalten werden, daß man den Farbstoff im Monomeren löst und diese Lösung nach bekannten Verfahren in eine wäßrige Emulsion überführt (beispielsweise durch Einrühren in ein emulgatorhaltiges, wäßriges Medium). Anschließend wird die Makroemulsion nach bekannten Verfahren in die Emulsion E1 (im Folgenden auch als Mini-Emulsion bezeichnet) überführt (vgl. P.L. Tang, E.D. Sudol, C.A. Silebi und M.S. El-Aasser in Journal of Applied Polymer Science, Vol. 43, S. 1059–1066 [1991]). In der Regel werden dazu Hochdruckhomogenisatoren angewendet. Die

Feinverteilung der Komponenten wird in diesen Maschinen durch einen hohen lokalen Energieeintrag erzielt. Zwei Varianten haben sich diesbezüglich besonders bewährt.

Bei der ersten Variante wird die wäßrige Makroemulsion über eine Kolbenpumpe auf über 1000 bar verdichtet und anschließend durch einen engen Spalt entspannt. Die Wirkung beruht hier auf einem Zusammenspiel von hohen Scher- und Druckgradienten und Kavitation im Spalt. Ein Beispiel für einen Hochdruckhomogenisator, der nach diesem Prinzip funktioniert, ist der Niro-Soavi Hochdruckhomogenisator Typ NS1001L Panda.

Bei der zweiten Variante wird die verdichtete wäßrige Makroemulsion über zwei gegeneinander gerichtete Düsen in eine Mischkammer entspannt. Die Feinverteilungswirkung ist hier vor allem von den hydrodynamischen Verhältnissen in der Mischkammer abhängig. Ein Beispiel für diesen Homogenisatortyp ist der Microfluidizer Typ M 120 E der Microfluidics Corp. In diesem Hochdruckhomogenisator wird die wäßrige Makroemulsion mittels einer pneumatisch betriebenen Kolbenpumpe auf Drücke von bis zu 1200 atm komprimiert und über eine sogenannte "interaction chamber" entspannt. In der "interaction chamber" wird der Emulsionsstrahl in einem Mikrokanalsystem in zwei Strahlen aufgeteilt, die unter einem Winkel von 180° aufeinandergeführt werden. Ein weiteres Beispiel für einen nach dieser Homogenisierungsart arbeitenden Homogenisator ist der Nanojet Typ Expo der Nanojet Engineering GmbH. Allerdings sind beim Nanojet anstatt eines festen Kanalsystems zwei Homogenisierventile eingebaut, die mechanisch verstellt werden können.

Neben den zuvor erläuterten Prinzipien kann die Homogenisierung aber z. B. auch durch Anwendung von Ultraschall (z. B. Branson Sonifier II 450) erfolgen. Die Feinverteilung beruht hier auf Kavitationsmechanismen. Die Qualität der im Schallfeld erzeugten wäßrigen Emulsion E1 hängt dabei nicht nur von der eingebrachten Schalleistung, sondern auch noch von anderen Faktoren, wie z. B. der Intensitätsverteilung des Ultraschalls in der Mischkammer, der Verweilzeit, der Temperatur und den physikalischen Eigenschaften der zu emulgierenden Stoffe, beispielsweise von der Zähigkeit, der Grenzflächenspannung und dem Dampfdruck ab. Die resultierende Tröpfchengröße hängt dabei u. a. von der Konzentration des Emulgators sowie von der bei der Homogenisierung eingetragenen Energie ab und ist daher z. B. durch entsprechende Veränderung des Homogenisierungsdrucks bzw. der entsprechenden Ultraschallenergie gezielt einstellbar.

Die mittlere Größe der Tröpfchen der dispersen Phase der erfindungsgemäß zu verwendenden wäßrigen Emulsion E1 läßt sich nach dem Prinzip der quasielastischen dynamischen Lichtstreuung bestimmen (der sogenannte z-mittlere Tröpfchendurchmesser \bar{d}_z der unimodalen Analyse der Autokorrelationsfunktion). In den Beispielen dieser Schrift wurde dazu ein Coulter N4 Plus Particle Analyser der Fa. Coulter Scientific Instruments verwendet (1 bar, 25°C). Die Messungen wurden an verdünnten wäßrigen Emulsionen E1 vorgenommen, deren Gehalt an nicht wäßrigen Bestandteilen 0,01 Gew.-% betrug. Die Verdünnung wurde dabei mittels Wasser vorgenommen, das zuvor mit den in der wäßrigen Emulsion enthaltenen Monomeren gesättigt worden war. Letztere Maßnahme soll verhindern, daß mit der Verdünnung eine Änderung der Tröpfchendurchmesser einhergeht.

Erfindungsgemäß sind die solchermaßen für die Emulsionen E1 ermittelten Werte für \bar{d}_z normalerweise ≤ 500 nm, häufig ≤ 400 nm. Günstig ist erfindungsgemäß der \bar{d}_z -Bereich von 100 nm bis 300 nm bzw. von 100 nm bis 200 nm. Im Normalfall beträgt \bar{d}_z der erfindungsgemäß einzusetzenden wäßrigen Emulsion I ≥ 40 nm.

Prinzipiell kommen zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens alle für die radikalische wäßrige Makro-

mulsionspolymerisation gebräuchlichen wasserlöslichen Emulgatoren in Betracht. Dies sind sowohl anionische, kationische als auch nichtionische Emulgatoren. Vorzugsweise werden anionische und/oder nichtionische Emulgatoren verwendet. Beispiele für geeignete Emulgatoren sind ethoxylierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄ bis C₉), ethoxylierte Fettalkohole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₈ bis C₃₆) sowie Alkali- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C₈ bis C₁₂), von Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter Alkanole (EO-Grad: 4 bis 30, Alkylrest: C₁₂ bis C₁₈) und ethoxylierter Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄ bis C₉), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C₁₂ bis C₁₈) und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C₉ bis C₁₈). Bis zu 30 mol-% der Ethylenoxid-Einheiten können auch durch andere Alkylenoxideinheiten, insbesondere Propylenoxid-Einheiten, ersetzt sein. Weitere geeignete Emulgatoren finden sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 192 bis 208. Selbstverständlich können die genannten Emulgatoren auch im Gemisch mit Schutzkolloiden wie Polyvinylalkohole, modifizierte Stärken, Cellulosederivate oder Polyvinylpyrrolidon angewendet werden. Diese vermögen die Oberflächenspannung von Wasser kaum zu verringern und weisen in der Regel oberhalb von 1000 liegende relative Molekulargewichte auf.

Ferner eignen sich als Emulgatoren die Salze von Bis(phenylsulfonyl)ethern, die an wenigstens einer Phenylsulfonylgruppe eine C₄-C₂₄-Alkylgruppe aufweisen. Vorzugsweise weist die Alkylgruppe, die linear oder verzweigt sein kann, 6 bis 18 C-Atome und insbesondere 6, 12 oder 16 C-Atome auf. Vorzugsweise handelt es sich um die Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze oder um Mischformen dieser Salze, wobei die Natriumsalze besonders bevorzugt sind. Ganz besonders vorteilhaft sind die Natriumsalze, wenn diese wenigstens eine Alkylgruppe mit 12 C-Atomen aufweisen und verzweigt sind. Häufig werden technische Gemische verwendet, die einen Anteil von 50 bis 90 Gew.-% des monoalkylierten Produktes aufweisen, beispielsweise Dowfax® 2A1 (Warenzeichen der Dow Chemical Company). Die genannten Verbindungen sind allgemein bekannt, z. B. aus der US-A 4 269 749, und im Handel erhältlich.

Die Emulgatormenge zur Herstellung der wäßrigen Emulsion E1 wird erfindungsgemäß zweckmäßig so gewählt, daß in der letztlich resultierenden wäßrigen Emulsion E1 innerhalb der wäßrigen Phase die kritische Micellbildungskonzentration der verwendeten Emulgatoren im wesentlichen nicht überschritten wird. Bezogen auf die in der wäßrigen Emulsion E1 enthaltene Menge an Monomeren liegt diese Emulgatormenge in der Regel im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-%. Wie bereits erwähnt, können den Emulgatoren Schutzkolloide an die Seite gegeben werden, die die disperse Verteilung der letztlich resultierenden wäßrigen Polymerisatdispersion zu stabilisieren vermögen.

Eine bevorzugte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß man die Gesamtmenge der Emulsion E1 im Polymerisationsgefäß vorlegt. Die Polymerisation wird beispielsweise gestartet, indem man wenigstens einen Teil des Initiators zugibt und anschließend auf Polymerisationstemperatur erwärmt. Die verbleibende Initiatormenge gibt man dann kontinuierlich, portionsweise oder auf einmal zur Polymerisationsreaktion. In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform erwärmt man zuerst auf Polymerisationstemperatur und gibt dann den Initiator in der oben beschriebenen Weise zu.

Die Art und Weise, wie man den Initiator zugibt, ist vergleichsweise unkritisch und hängt lediglich von der Natur des Initiators und nur unwesentlich von der Art der zu polymerisierenden Verbindungen ab. Vorzugsweise wird der radikalische Polymerisationsinitiator in Form einer wäßrigen Lösung eingesetzt. Üblicherweise befindet sich der Initiator nicht in der Monomeremulsion E1.

Als radikalische Polymerisationsinitiatoren kommen prinzipiell alle diejenigen in Betracht, die in der Lage sind, eine radikalische Polymerisation auszulösen. Es kann sich dabei sowohl um Peroxide, Hydroperoxide als auch um Azoverbindungen handeln.

In der Regel werden für das erfindungsgemäße Verfahren radikalische Polymerisationsinitiatoren eingesetzt, die unter Polymerisationsbedingungen in Wasser löslich sind. Hierunter werden solche Initiatoren bevorzugt, die in den Monomeren nicht oder nur in geringem Ausmaß löslich sind. Beispiele für solche Polymerisationsinitiatoren sind z. B. die Peroxodischwefelsäure und ihre Ammonium- und Alkalimetallsalze sowie Wasserstoffperoxid oder Hydroperoxide wie tert.-Butylhydroperoxid. Selbstverständlich können als solche wasserlöslichen, radikalischen Polymerisationsinitiatoren auch kombinierte Systeme, die aus wenigstens einem Reduktionsmittel und wenigstens einem Peroxid und/oder Hydroperoxid zusammengesetzt sind (nachfolgend Redoxinitiatoren genannt), verwendet werden.

Beispiele für solche Kombinationen sind z. B. tert.-Butylhydroperoxid/Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure sowie Wasserstoffperoxid/Ascorbinsäure. Häufig umfassen die kombinierten Systeme zusätzlich eine geringe Menge einer im wäßrigen Medium löslichen Metallverbindung, deren metallische Komponente in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann. Beispiele für solche Systeme sind z. B. Ascorbinsäure/Eisen(II)-sulfat/Wasserstoffperoxid oder Natriumsulfat/Eisen(II)-sulfat/Wasserstoffperoxid. Selbstverständlich kann in den vorgenannten Systemen anstelle von Ascorbinsäure auch das Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure, Natriumhydrogensulfid oder Natriumbisulfid eingesetzt werden. Ferner können in den vorgenannten Systemen anstelle von Wasserstoffperoxid tert.-Butylhydroperoxid oder Alkalimetallperoxodisulfate und/oder Ammoniumperoxodisulfate angewendet werden. Anstelle eines wasserlöslichen Eisen(II)-salzes wird vielfach eine Kombination aus wasserlöslichen Fe/V-Salzen benutzt. Bezogen auf die radikalisch zu polymerisierenden Monomeren werden üblicherweise 0,1 bis 10 Gew.-%, häufig 0,5 bis 5 Gew.-% an radikalischen Polymerisationsinitiatoren verwendet. Selbstverständlich kann die erfindungsgemäße radikalische wäßrige Emulsionspolymerisation auch durch Einwirkung von z. B. aktinischer Strahlung ausgelöst werden.

In der Regel werden durch das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren wäßrige Polymerisatdispersionen mit einem Gesamtgehalt an farbstoffhaltigem Polymerisat von bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, erhalten. Ein höherer Gesamtgehalt an farbstoffhaltigem Polymerisat geht in der Regel mit einem nicht erwünschten Anstieg der Viskosität der Dispersion einher. Wird ein solch höherer Feststoffgehalt gewünscht, ist es empfehlenswert, das erfindungsgemäße Verfahren entsprechend den Ausführungen in der DE-A 196 28 143 zu gestalten. D. h., man erzeugt aus wenigstens einem Teil der ethylenisch ungesättigten Monomere und der Gesamtmenge an Farbstoff eine wäßrige Emulsion E1 und aus der gegebenenfalls verbleibenden restlichen Monomeremenge eine konventionelle Emulsion E2, worin die Monomertröpfchen einen Durchmesser oberhalb 1000 nm aufweisen.

In diesem Fall wird die eigentliche Polymerisationsreaktion so durchgeführt, daß man wenigstens einen Teil der wäß-

rigen Emulsion E1 als einen Zulauf I kontinuierlich und die konventionelle Emulsion E2, parallel oder portionsweise, während des Zulaufs I der Polymerisationsreaktion zuführt. Vorzugsweise enthält die konventionelle Emulsion E2 keine Verbindungen, deren Wasserlöslichkeit $< 0,01$ g/l ist und insbesondere keinen Farbstoff.

Erfindungsgemäß werden hierbei nicht mehr als 90%, vorzugsweise nicht mehr als 50%, insbesondere nicht mehr als 30% und ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 20% der Monomeremulsion E1 dem Polymerisationsgefäß als Zulauf I kontinuierlich zugeführt. Wegen weiterer Details wird auf die DE-A 196 28 143 verwiesen, auf die in vollem Umfang Bezug genommen wird.

Die Zuläufe können im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens dem Polymerisationsreaktor von oben, von der Seite oder durch den Reaktorboden zugeführt werden.

Die Polymerisationstemperatur richtet sich beim erfindungsgemäßen Verfahren in der Regel nach der Zerfallstemperatur des eingesetzten radikalischen Polymerisationsinitiators. Redoxinitiatorsysteme zerfallen in der Regel bei besonders niedrigen Temperaturen. Letztere sind erfindungsgemäß unter dem Aspekt einer verringerten Koagulatbildung bevorzugt. Typische Polymerisationstemperaturen betragen 0°C bis 95°C , häufig 30°C bis 90°C . Bei Anwendung von erhöhtem Druck kann die Polymerisationstemperatur auch bis zu 120°C und mehr betragen. Üblicherweise wird bei Normaldruck (1 atm) polymerisiert.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt die Herstellung farbstoffhaltiger, wäßriger Polymerisatdispersionen, worin die Polymerisatteilchen wenigstens einen öllöslichen Farbstoff in molekulardisperser Form enthalten und die darüber hinaus Teilchengrößen unterhalb 1000 nm aufweisen. Im Unterschied zu den wäßrigen Suspensionspolymerisaten sind derartige Polymerisatdispersionen sedimentationsstabil. Zudem zeichnen sich die Polymerisatdispersionen durch eine geringe Migrationsneigung der in ihnen enthaltenen Farbstoffmoleküle aus.

Die erfindungsgemäß erhältlichen, farbstoffhaltigen, wäßrigen Polymerisatdispersionen sind insbesondere dann den bekannten farbstoffhaltigen Polymerisatdispersionen überlegen, wenn die polymere Matrix aus wenigstens einem monoethylenisch ungesättigten Monomer A mit einer Wasserlöslichkeit $> 0,01$ g/l und wenigstens einem weiteren Monomer, ausgewählt unter

- monoethylenisch ungesättigten Monomeren B, die eine Wasserlöslichkeit $< 0,01$ g/l aufweisen,
- Monomeren C, die wenigstens zwei nicht konjugierte, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisen, oder
- vernetzend wirkenden Monomeren D

aufgebaut ist. Derartige Polymerisatdispersionen sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Farbstoffhaltige, wäßrige Polymerisatdispersionen mit überlegenen Eigenschaften werden auch dann erhalten, wenn man nach dem erfindungsgemäßen Verfahren die oben genannten Monomere A mit einer Wasserlöslichkeit $> 0,01$ g/l sowie gegebenenfalls die Monomeren B, C und D zusammen mit einem öllöslichen, organischen Farbstoff polymerisiert, der wenigstens eine copolymerisierbare, nicht zum Chromophor des Farbstoffs gehörende funktionelle Gruppe aufweist. Derartige Polymerisatdispersionen sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Unabhängig von der Art des öllöslichen Farbstoffs ist die polymere Matrix vorzugsweise aus

- 50 bis 99,5 Gew.-%, insbesondere 80 bis 99 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 90 bis 98 Gew.-% Monomeren A,
- 0,5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 1 bis 20 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 2 bis 10 Gew.-% Monomeren B,
- 0 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 20 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-% Monomeren C, sowie
- bis 30 Gew.-%, vorzugsweise bis 20 Gew.-% und insbesondere bis 10 Gew.-% Monomeren D

aufgebaut, wobei die Gesamtmenge an Monomeren C und D vorzugsweise 30 Gew.-% und insbesondere 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomermenge, nicht überschreitet. Sofern der eingesetzte, öllösliche Farbstoff keine copolymerisierbare, funktionelle Gruppe aufweist, wird man vorzugsweise eine Polymermatrix wählen, die die Monomeren C und/oder D in Mengen von wenigstens 0,1 Gew.-%, insbesondere von wenigstens 0,5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von wenigstens 1 Gew.-% einpolymerisiert enthält.

Bevorzugt werden jene erfindungsgemäßen Polymerisatdispersionen, die einen copolymerisierbaren Farbstoff aufweisen, und hierunter wiederum jene, deren polymere Matrix in einpolymerisierter Form auch Monomere C und/oder D aufweist.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens weisen die farbstoffhaltigen Polymerisatteilchen der Dispersion eine monomodale Verteilung ihrer Teilchengrößen auf. Hierunter ist zu verstehen, daß die Verteilung der Polymerisatteilchengrößen in der Dispersion, wie sie sich beispielsweise durch Lichtstreuungsexperimente oder durch Bestimmung der Polymerisatteilchengröße mittels einer Ultrazentrifuge ergibt, ein ausgeprägtes Maximum bei einer Teilchengröße aufweist. In der Regel wird dieses Maximum bei einem Wert < 1000 nm liegen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform weisen die Polymerisatteilchen z-mittlere Teilchendurchmesser d_z (bestimmt durch quasielastische, dynamische Lichtstreuung, siehe oben) im Bereich von 100 bis 400 nm, insbesondere 100 bis 300 nm und ganz besonders bevorzugt 100 bis 200 nm auf.

In den erfindungsgemäßen Dispersionen sind die Teilchengrößen der Polymerisatteilchen eng verteilt, d. h. das Verhältnis der Halbwertsbreite der durch dynamische Lichtstreuung ermittelten Verteilungskurve der Polymerteilchengrößen zu den mittleren Teilchendurchmesser d_z weist in der Regel Werte < 1 , vorzugsweise $< 0,75$ und insbesondere $< 0,5$ auf.

Die erfindungsgemäßen Polymerisatdispersionen können in üblicher Weise durch konventionelle Trocknungsmethoden, beispielsweise durch Gefriertrocknung oder vorzugsweise durch Sprühtrocknung in Polymerisatpulver überführt

werden. Derartige Polymerisatpulver sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Bei einer Sprühtrocknung wird beispielsweise so vorgegangen, daß man die zu trocknenden Polymerisatdispersionen in einem üblichen Trockenturm in einem Warmluftstrom versprüht. Hierbei liegt die Eingangstemperatur des Warmluftstroms im Bereich von 100 bis 200°C, vorzugsweise 120 bis 160°C, und die Ausgangstemperatur des Warmluftstroms im Bereich von 30 bis 90°C und vorzugsweise 60 bis 80°C liegt. Das Versprühen der wäßrigen Polymerisatdispersion im Warmluftstrom kann beispielsweise mittels Ein- oder Mehrstoffdüsen oder über eine rotierende Scheibe erfolgen. Die Abscheidung der Polymerisatpulver erfolgt normalerweise unter Verwendung von Zyklonen oder Filterabscheidern. Die versprühte, wäßrige Polymerisatdispersion und der Warmluftstrom werden vorzugsweise parallel geführt.

Vorzugsweise erfolgt die Trocknung der erfindungsgemäßen Polymerisatdispersionen in Gegenwart üblicher Trocknungshilfsmittel, wie Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Phenolsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensaten, Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensaten, Homopolymerisaten der 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure etc. Auch Antibackmittel, wie hochdisperse Kieselsäure, können eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen farbstoffhaltigen Polymerisatdispersionen sowie die daraus erhältlichen farbstoffhaltigen Polymerisatpulver zeichnen sich auch nach Einarbeitung in hochmolekulare Anwendungsmedien wie Lacke, Druckfarben, Kunststoffe oder anorganische Materialien durch hohe Farbstärke und große Brillanz sowie eine gute Transparenz aus. Eine Abhängigkeit des Farbtons von der Polymerisatteilchengröße ist im Unterschied zu konventionellen Pigmenten nicht zu beobachten. Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen Polymerisatdispersionen als "Farbpigmente" im Unterschied zu konventionellen Pigmenten keine Formanisotropie und damit einhergehende Rheologieprobleme sowie eine enge Teilchengrößenverteilung auf. Zudem ist die mittlere Teilchengröße über die Teilchengröße der eingesetzten Monomeremulsion in leichter Weise einstellbar. Darüber hinaus zeichnen sich die erfindungsgemäßen, farbstoffhaltigen Polymerisatdispersionen gegenüber konventionellen Pigmenten durch einen sehr viel geringeren Bedarf an teurem Chromophor zur Erzielung des gleichen Farbeindrucks aus.

Aufgrund dieser vorteilhaften Eigenschaften kommen die erfindungsgemäßen, farbstoffhaltigen Polymerisatdispersionen für eine Vielzahl von Anwendungen in Frage. Hier seien beispielsweise die Pigmentierung von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien, die Pigmentierung von Druckfarben, insbesondere für den Sicherheitsdruck und die Pigmentierung von Tinten für den Papier- und Textil-Ink-Jet-Druck zu nennen. Ferner kommen die erfindungsgemäßen, farbstoffhaltigen Polymerisatdispersionen als farbgebende Bestandteile für Toner für die Elektrophotographie in Frage. Erfindungsgemäße Polymerisatdispersionen, die Fluoreszenzfarbstoffe enthalten, können als Bestandteile von Tagesleuchtfarben und fluoreszierenden bzw. retroreflektierenden Beschichtungen eingesetzt werden. Ein Einsatz der erfindungsgemäßen Polymerisatdispersionen sowie der daraus erhältlichen Polymerisate in Systemen zur passiven oder aktiven Sonnenenergienutzung ist ebenfalls möglich. Ferner sind die aus den erfindungsgemäßen Polymerisatdispersionen erhältlichen Polymerisate für den Einsatz in Festkörperlasern geeignet.

Beispiele

I. Analytik

Die Bestimmung des pH-Wertes der Dispersionen erfolgte mittels einer Glaselektrode.

Der LD-Wert wurde durch Vergleich der Lichtdurchlässigkeit einer 0,01gew.-%igen Probe (Schichtdicke 2,5 cm) der jeweiligen Polymerisatdispersionen gegen Wasser bestimmt.

Die Bestimmung der Tröpfchengröße in der Monomeremulsion (\bar{d}_z -Wert) erfolgte wie die Bestimmung der Polymerisatteilchengröße (d_z -Wert) in der oben beschriebenen Weise mittels eines Coulter N4 Plus Particle Analyzers an 0,01gew.-%igen Proben der Dispersion bzw. Emulsion.

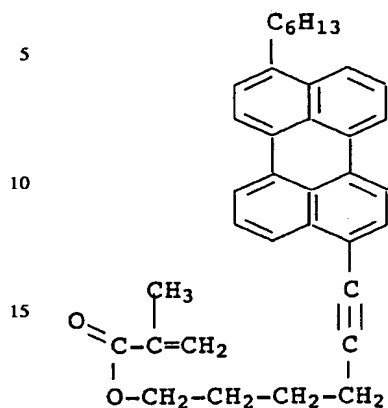
Die Bestimmung der Koloristik der farbigen Polymerisate erfolgte durch vergleichende Beurteilung der gefriergetrockneten Polymerisatdispersionen (visuell) sowie anhand ihrer Ausfärbungen in Weich-PVC analog DIN 53775 (Chromophorkonzentration von 0,02 Gew.-% für fluoreszierende und 0,05 Gew.-% für nichtfluoreszierende Farbmittel, Werte bezogen auf Trockenmasse Dispersion). Hierzu werden Folien aus Weich-PVC bedruckt und mit einer weißen Folie aus Weich-PVC kalandriert (Heißwalzung Zweiwalzenstuhl 160°C, 200 Umdrehungen, Walzenspalt 0,3 mm; Pressen des Fells bei 160°C, 200 bar, 3 min, Distanzrahmenstärke 1 mm). Als Lack diente ein Alkyd-Melamin-Einbrennlack mit 5gew.-%iger Pigmentierung, bezogen auf Trockenmasse Dispersion (Schichtdicke 100 µm feucht; Einbrennbedingungen 30 min, 130°C). Als koloristischer Vergleich dienten die jeweils verwendeten monomeren Farbstoffe bei vergleichbarer Chromophordosierung (siehe Tabelle 2).

II. Erfindungsgemäß eingesetzte Farbstoffe und Herstellung der erfindungsgemäßen copolymerisierbaren Perylenfarbstoffe der allgemeinen Formel III

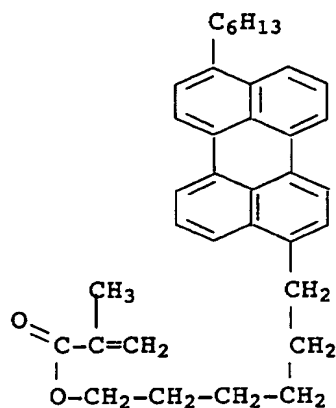
Zur Herstellung der unter III. beschriebenen erfindungsgemäß eingesetzten Monomeremulsionen und der unter IV. beschriebenen erfindungsgemäßen Polymerisatdispersionen finden die folgenden Farbstoffe Verwendung:

- Farbstoff 1: Lumogen® F Gelb 083 (Fa. BASF; Perylendicarbonsäure-Fluoreszenzfarbstoff);
- Farbstoff 2: Lumogen® F Orange 240 (Fa. BASF; Perylentetracarbonsäurediimid-Fluoreszenzfarbstoff);
- Farbstoff 3: Lumogen® F Rot 300 (Fa. BASF; Perylentetracarbonsäurediimid-Fluoreszenzfarbstoff);
- Farbstoff 4: Lumogen® F Violett 570 (Fa. BASF; Naphthalimid-Fluoreszenzfarbstoff);
- Farbstoff 5: Neopen® Gelb 075 (Fa. BASF; Solvent Yellow 162; Monoazofarbstoff);
- Farbstoff 6: Neopen® Cyan 742 (Fa. BASF; Azamethinfarbstoff);
- Farbstoff 7: Neopen® Blau FF 4012 (Fa. BASF; Cu-Phthalocyaninfarbstoff);
- Farbstoff 8: 5,9,14,18,23,27,32,36-Octabutoxy-2,3-naphthalocyanin (Fa. Aldrich);
- Farbstoff 9: Ultraphoro® SF-OO (Fa. BASF; Distyrylbenzol-Aufheller);
- Farbstoff 10: N-(n-Nonyl)perylen-3,4-dicarbonsäureimid;

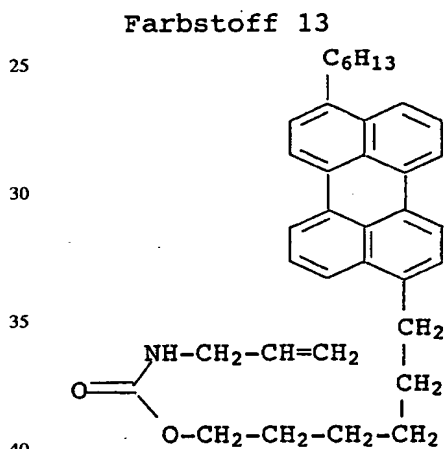
Farbstoff 11: N-(2,6-Diisopropylphenyl)-1,6,9-tris(p-tert.-butylphenoxy)perylene-3,4-dicarbonsäureimid.
 Erfindungsgemäße Farbstoffe 12a, 12b, 13, 14, 15a, 15b, 16, 17a, 17b, 18



Farbstoff 12a

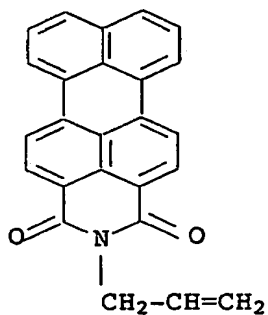


Farbstoff 12b

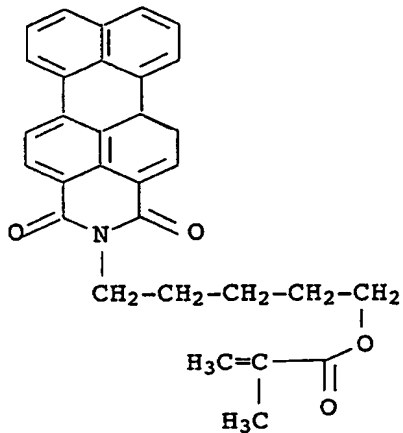
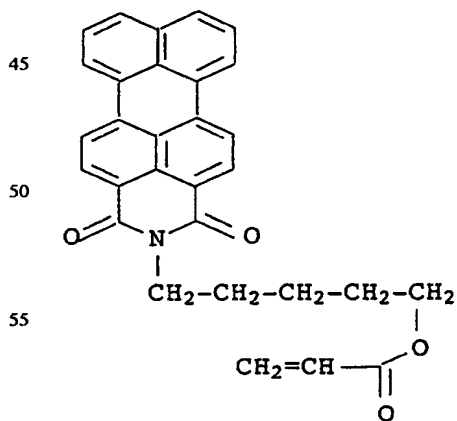


Farbstoff 15a

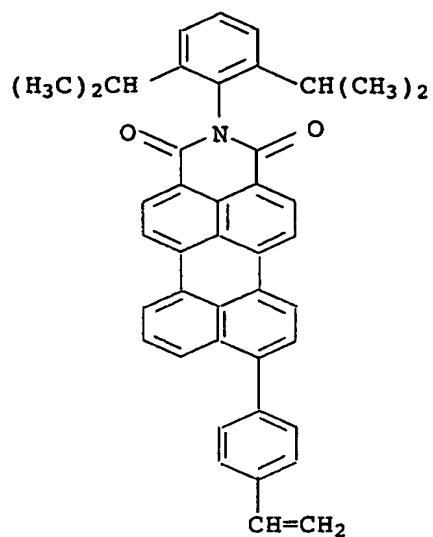
Farbstoff 14



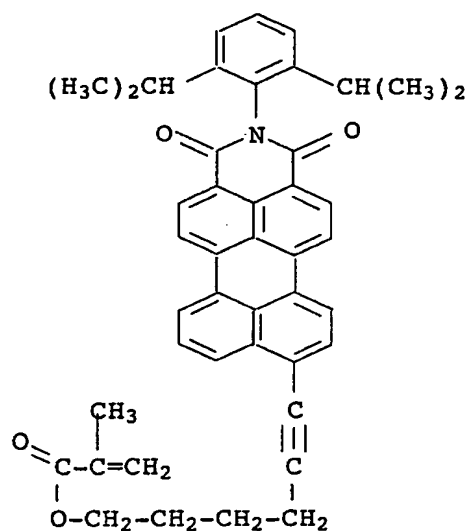
Farbstoff 15b



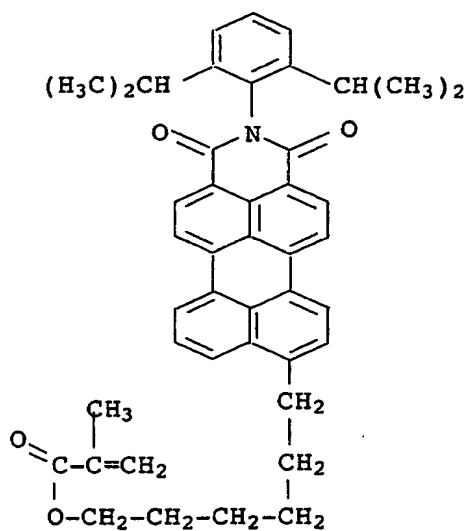
Farbstoff 16



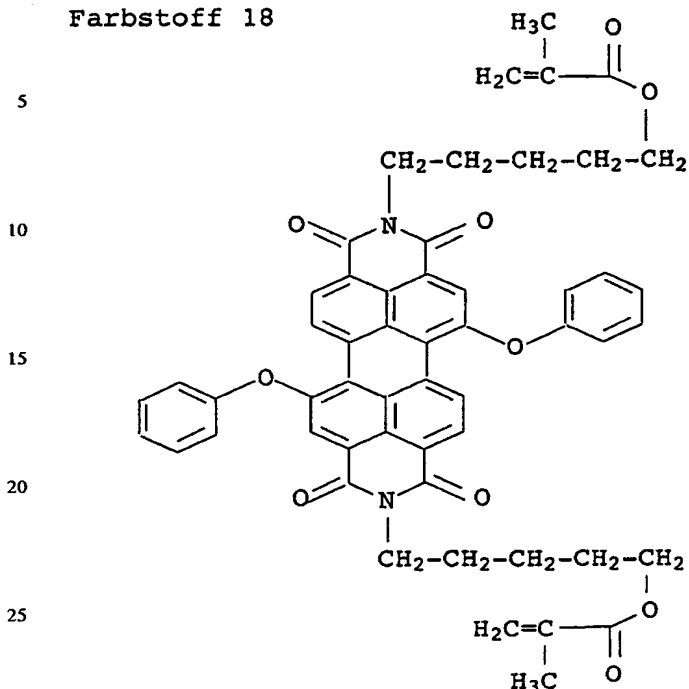
Farbstoff 17a



Farbstoff 17b



Farbstoff 18



Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Farbstoffe

Beispiel 1

Herstellung von N-Nonylperylen-3,4-dicarbonsäureimid (Farbstoff 10)

Eine Mischung aus 5 g (15.5 mmol) Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (hergestellt nach Liebig's Ann. 1995, 1229-1244), 2.44 g (17 mmol) n-Nonylamin und 75 ml N-Methylpyrrolidon (NMP) wurde unter Stickstoff für 1.5 h auf 175°C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit Methanol gewaschen und bei 80°C im Vakuum getrocknet. Man erhielt 5.5 g (79%) des gewünschten Produktes in Form dunkelroter Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 201°C.

Analytische Daten zu Farbstoff 10:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 83.2/83.3; H: 6.5/6.5; N: 3.1/3.1;

Masse (FD, 8 kV): m/z = 447 (M⁺, 100%);

UV/VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε) = 482 (28791), 500 (32531) nm;

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.02 (d, 2H), 7.82 (d, 2H), 7.70 (d, 2H), 7.59 (d, 2H), 7.51 (d, 2H), 4.05 (m, 2H), 1.78 (m, 2H), 1.45 (m, 2H), 1.34 (m, 10H), 0.90 (t, 3H) ppm;

IR (KBr): ν = 1680 (s, C=O), 1650 (s, C=O) cm⁻¹.

Beispiel 2

Herstellung von N-(2,6-Diisopropylphenyl)-1,6,9-tris(p-tert.-butylphenoxy)perylen-3,4-dicarbonsäureimid (Farbstoff 11)

Eine Mischung aus 32.3 g (45 mmol) N-(2,6-Diisopropylphenyl)-1,6,9-tribromperylen-3,4-dicarbonsäureimid (hergestellt gemäß Beispiel Ia der WO 96/22 332), 27.0 g (180 mmol) p-tert.-Butylphenol, 16.6 g (120 mmol) wasserfreies, feinpulverisiertes Kaliumcarbonat und 1200 ml N-Methylpyrrolidon (NMP) wurde unter Rühren für 6 h auf 120°C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch unter Rühren in 4500 g einer wässrigen 6 gew.-%igen Salzsäure eingetragen, 2 h nachgerührt, der ausgefallene Feststoff abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und bei 100°C im Vakuum getrocknet. Die Filtration über eine kurze Kieselgelsäule mit Methylenchlorid als Eluens lieferte nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum 38.9 g (93%) des gewünschten Produktes in Form rotvioletter Kristalle mit einem Erweichungspunkt von 156°C.

Analytische Daten zu Farbstoff 11:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 83.0/83.2; H: 6.9/6.8; N: 1.5/1.5;

Masse (FD, 8 kV): m/z = 926 (M⁺, 100%);

UV/VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε) = 531 (38122) nm;

IR (KBr): ν = 1689 (s, C=O), 1652 (s, C=O) cm⁻¹.

Beispiel 3

Herstellung von 3-Hexyl-9(10)-(6-methacryloxy-1-hexinyl)perylene (Farbstoff 12a)

1 g (2.3 mmol) 3-Hexyl-9(10)-(6-hydroxy-1-hexinyl)perylene (hergestellt durch alkalische Verseifung von 3-(6-Acetoxy-1-hexinyl)-9(10)-hexylperylene gemäß Liebigs Ann./Recueil 1997, 395–407) wurde in 60 ml trockenem Dioxan gelöst, unter Stickstoff auf 45°C erwärmt, mit 0.75 ml Triethylamin und 0.52 ml Methacrylsäurechlorid versetzt, 4 h bei 45°C gerührt, abermals mit 0.52 ml Methacrylsäurechlorid versetzt, weitere 12 h bei 45°C gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 250 ml Wasser versetzt und mit insgesamt 350 ml Methylenchlorid extrahiert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit Methylenchlorid als Eluens über Kieselgel chromatographiert. 790 mg (68%) des gewünschten Produktes konnten nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum als gelber, feinkristalliner Feststoff isoliert werden.

Analytische Daten zu Farbstoff 12a:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 86.4/86.3; H: 7.2/7.3;

Masse (FD, 8 kV): $m/z = 500.4$ (M^+ , 100%);

UV/VIS (Dioxan): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 455$ (29 712) nm;

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.25\text{--}8.00$ (m, 4H), 7.89–7.85 (m, 2H), 7.49–7.41 (m, 2H), 7.33–7.26 (m, 2H), 6.12 (s, 1H), 5.57 (s, 1H), 4.23 (t, 2H), 3.04–2.95 (t, 2H), 2.82–2.67 (m, 4H), 1.98 (s, 3H), 1.94–1.83 (m, 4H), 1.78–1.40 (m, 6H), 0.97 (t, 3H) ppm.

Beispiel 4

Herstellung von 3-Hexyl-9(10)-(6-methacryloxyhexyl)perylene (Farbstoff 12b)

Die zu Beispiel 3 analoge Umsetzung von 3-Hexyl-9(10)-(6-hydroxyhexyl)perylene (hergestellt gemäß Liebigs Ann./Recueil 1997, 395–407) mit Methacrylsäurechlorid lieferte nach Chromatographie über Kieselgel mit Methylenchlorid als Eluens das gewünschte Produkt in Form dunkelgelber Kristalle in einer Ausbeute von 74%.

Analytische Daten zu Farbstoff 12b:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 85.7/85.8; H: 8.0/7.9;

Masse (FD, 8 kV): $m/z = 504$ (M^+ , 100%);

UV/VIS (Dioxan): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 450$ (30 514) nm;

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.25\text{--}8.04$ (m, 4H), 7.87–7.85 (m, 2H), 7.53–7.45 (m, 2H), 7.33–7.25 (m, 2H), 6.14–6.10 (m, 1H), 5.58–5.57 (m, 1H), 4.19 (t, 2H), 3.00 (t, 4H), 1.98 (s, 3H), 1.78–1.40 (m, 16H), 0.97 (t, 3H) ppm;

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 167.5, 138.4, 138.0, 133.0, 132.9, 132.1, 132.0, 129.7, 129.6, 128.8, 126.7, 126.6, 126.3, 126.2, 126.1, 125.2, 123.7, 123.6, 120.0, 119.6, 119.5, 64.8, 33.4, 33.2, 31.8, 30.6, 30.4, 29.6, 29.5, 28.7, 26.0, 22.7, 18.4, 14.2$ ppm.

Beispiel 5

Herstellung von 3-(N-Allylaminocarbonyloxyhexyl)-9(10)-hexylperylene (Farbstoff 13)

1 g (2.29 mmol) 3-Hexyl-9(10)-(6-hydroxyhexyl)perylene (hergestellt gemäß Liebigs Ann./Recueil 1997, 395–407) und 0.57 g (6.87 mmol) Allylisocyanat wurden unter Schutzgas in 200 ml trockenem Toluol gelöst und unter Rühren für 12 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur und dem anschließenden Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der feste Rückstand in wenig Methylenchlorid aufgenommen, unter Rühren auf Methanol gefällt, abfiltriert, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Man erhielt 1.1 g (85%) des gewünschten Produktes als gelbes Pulver mit einem Schmelzpunkt von 118°C.

Analytische Daten zu Farbstoff 13:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 83.2/83.1; H: 7.9/8.0; N: 2.7/2.7;

Masse (FD, 8 kV): $m/z = 519.4$ (M^+ , 100%);

UV/VIS (Dioxan): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 450$ (30 548) nm;

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.20\text{--}8.00$ (m, 4H), 7.90–7.80 (m, 2H), 7.55–7.45 (m, 2H), 7.35–7.30 (m, 2H), 5.90–5.76 (m, 1H), 5.20–5.05 (m, 2H), 4.10–4.00 (t, 2H), 3.80–3.70 (m, 2H), 3.00 (t, 4H), 1.85–1.25 (m, 16H), 0.90 (t, 3H) ppm;

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 139.5, 139.4, 139.1, 139.0, 136.8, 133.9, 132.9, 130.6, 129.7, 127.6, 127.1, 126.9, 124.4, 124.0, 120.8, 120.4, 114.9, 64.7, 54.7, 46.2, 44.0, 43.4, 34.0, 33.9, 32.6, 31.5, 30.5, 30.3, 30.1, 26.7, 23.5, 14.3$ ppm.

Beispiel 6

Herstellung von N-Allylperylene-3,4-dicarbonsäureimid (Farbstoff 14)

Eine Mischung aus 5 g (15.5 mmol) Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (hergestellt nach Liebigs Ann. 1995, 1229–1244), 11.4 g (0.2 mol) Allylamin und 1200 ml N-Methylpyrrolidon wurde in einem 2-l-Autoklaven für 7 h auf 85°C erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt, entspannt, das Lösungsmittel auf ca. 25% des ursprünglichen Volumens

eingeeengt und die Fällung des Rohproduktes durch Zusatz der vierfachen Menge an Methanol vervollständigt. Der gebildete Niederschlag wurde durch Filtration isoliert, mit Methanol gewaschen und bei 60°C im Vakuum getrocknet. Die chromatographische Auftrennung über Kieselgel mit Chloroform/Methanol 40 : 1 als Eluens, gefolgt von einer zweifachen Rekristallisation aus Chloroform lieferte 4.83 g (86%) des gewünschten Endproduktes in Form braunroter Kristalle,

die sich bei Temperaturen oberhalb von 260°C zersetzen.

Analytische Daten zu Farbstoff 14:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 83.1/82.9; H: 4.2/4.2; N: 3.9/3.9;

Masse (FD, 8 kV): $m/z = 361$ (M^+ , 100%);

UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 485 (33852), 502 (37 056) nm;

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 8.10$ (d, 2H), 7.75 (d, 2H), 7.71 (d, 2H), 7.40 (t, 2H), 7.25 (d, 2H), 5.98 (m, 1H), 5.17 (dd, 2H), 4.22 (d, 2H) ppm;

IR (KBr): $\nu = 1680$ (s, C=O), 1651 (s, C=O) cm^{-1} .

15

Beispiel 7

Herstellung von N-(5-Acryloxypropyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (Farbstoff 15a)

1. Eine Mischung aus 10 g (31 mmol) Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (hergestellt nach Liebig's Ann. 1995, 1229–1244), 3.6 g (35 mmol) 5-Amino-1-pentanol und 250 ml NMP wurde für 1.5 h unter Stickstoff auf 175°C erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der ausgefallene rotbraune Niederschlag abfiltriert, mit Methanol gewaschen und bei 100°C im Vakuum getrocknet. Man erhielt 9.0 g (71%) N-(5-Hydroxypropyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid in Form eines braunroten Pulvers mit einem Schmelzpunkt von 274–276°C.

Analytische Daten zu N-(5-Hydroxypropyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 79.6/79.4; H: 5.2/5.2; N: 3.4/3.4;

Masse (FD, 8 kV): $m/z = 407.2$ (M^+ , 100%);

UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 482 (30 101), 507 (33 006) nm;

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): $\delta = 8.52$ (d, 2H), 8.34 (d, 2H), 8.32 (d, 2H), 7.86 (d, 2H), 7.52 (t, 2H), 4.15 (t, 2H), 3.61 (t, 2H), 1.78 (m, 2H), 1.62 (m, 2H), 1.48 (m, 2H) ppm;

IR (KBr): $\nu = 1680$ (s, C=O), 1650 (s, C=O) cm^{-1} .

2. 2 g (5 mmol) N-(5-Hydroxypropyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid aus 1. wurden unter Stickstoff in 60 ml Pyridin unter Erwärmen auf 80°C gelöst, auf 65°C gekühlt und bei dieser Temperatur tropfenweise mit einer Lösung von 0.81 ml (10 mmol) Acrylsäurechlorid in 30 ml wasserfreiem Dioxan versetzt. Es wurde für weitere 1.5 h bei 65°C gerührt, das Lösungsmittel destillativ entfernt, der Rückstand mit 20 ml Chloroform aufgenommen, filtriert, das Filtrat mit 100 ml Hexan versetzt und das ausgefallene Produkt durch Filtration isoliert. Die Chromatographie über eine kurze Kieselgelsäule mit Methylchlorid als Eluens lieferte 1.5 g (65%) des gewünschten Produktes als braunrotes, bei Erwärmen stark zur Polymerisation neigendes Pulver.

Analytische Daten zu Farbstoff 15a:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 78.1/78.2; H: 5.0/5.0; N: 3.0/3.0;

Masse (FD, 8 kV): $m/z = 461.3$ (M^+ , 100%);

UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 484 (29 711), 505 (31 976) nm;

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.00$ (d, 2H), 7.88 (d, 2H), 7.71 (d, 2H), 7.62 (d, 2H), 7.32 (t, 2H), 6.21 (m, 1H), 5.82 (m, 1H), 5.58 (m, 1H), 4.19 (t, 2H), 4.10 (t, 2H), 1.81 (m, 4H), 1.58 (m, 2H) ppm;

IR (KBr): $\nu = 1731$ (s, C=O, Acrylester) 1680 (s, C=O, Imid), 1651 (s, C=O, Imid) cm^{-1} .

Beispiel 8

Herstellung von N-(5-Methacryloxypropyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (Farbstoff 15b)

2 g (5 mmol) N-(5-Hydroxypropyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid aus Beispiel 7, 1. wurden unter Stickstoff in 60 ml Pyridin unter Erwärmen auf 80°C gelöst und bei dieser Temperatur tropfenweise mit einer Lösung von 0.97 ml (10 mmol) Methacrylsäurechlorid in 30 ml wasserfreiem Dioxan versetzt. Es wurde für weitere 1.5 h bei 80°C gerührt, das Lösungsmittel destillativ entfernt, der Rückstand mit 30 ml Chloroform aufgenommen, filtriert, das Filtrat mit 100 ml Hexan versetzt und das ausgefallene Produkt durch Filtration isoliert. Nach der chromatographischen Reinigung über eine kurze Kieselgelsäule mit Methylchlorid als Eluens erhielt man 1.6 g (70%) des gewünschten Produktes als braunrotes Pulver.

Analytische Daten zu Farbstoff 15b:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 78.3/78.3; H: 5.3/5.3; N: 2.9/2.9;

Masse (FD, 8 kV): $m/z = 475.3$ (M^+ , 100%);

UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 486 (29 133), 507 (31 342) nm;

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.00$ (d, 2H), 7.88 (d, 2H), 7.71 (d, 2H), 7.62 (d, 2H), 7.32 (t, 2H), 6.12 (m, 1H), 5.55 (m, 1H), 4.21 (t, 2H), 4.10 (t, 2H), 1.98 (s, 3H), 1.81 (m, 4H), 1.58 (m, 2H) ppm;

IR (KBr): $\nu = 1734$ (s, C=O, Acrylester), 1681 (s, C=O, Imid), 1650 (s, C=O, Imid) cm^{-1} .

Beispiel 9

Herstellung von N-(2,6-Diisopropylphenyl)-9-(p-styryl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (Farbstoff 16)

Eine Mischung aus 5 g (9 mmol) 9-Brom-N-(2,6-diisopropylphenyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (hergestellt analog Beispiel 6a der WO 96/22 332 mit N-(2,6-Diisopropylphenyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid aus Beispiel 28 der WO 97/22 607 als Ausgangsmaterial), 1,6 g (10,8 mmol) p-Styrolboronsäure, 0,9 g Pd(PPh₃)₄, 100 ml einer 2N Kaliumcarbonatlösung und 500 ml Toluol wurde unter Rühren in einer Argonatmosphäre für 12 h auf Rückflußtemperaturen (115–120°C) erhitzt, nach dem Abkühlen auf Eis gefällt, die organische Phase abgetrennt, die wäßrige mit 2mal 200 ml Methylenchlorid extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Kaliumsulfat getrocknet. Anschließend entfernte man das Lösungsmittel im Vakuum, nahm den Rückstand in möglichst wenig Methylenchlorid auf. Aus dieser Lösung wurde das Produkt durch Zusatz von Methanol gefällt. Die chromatographische Reinigung über Kieselgel mit Methylenchlorid als Eluens lieferte 4,89 g (93%) des gewünschten Produktes als leuchtendroten, kristallinen Feststoff mit einem Schmelzpunkt von >300°C.

Analytische Daten zu Farbstoff 16:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 86,4/86,3; H: 5,7/5,7; N: 2,4/2,4;

Masse (FD, 8 kV): m/z = 584 (M⁺, 100%);

UV/VIS (Dioxan): λ_{max} (ε) = 502 (41 901), 519 (41 062) nm;

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8,63 (d, 2H), 8,47–8,41 (m, 4H), 8,01 (d, 1H), 7,59–7,45 (m, 7H), 7,33 (d, 2H), 6,85–6,80 (m, 1H), 5,87 (d, 1H), 5,35 (d, 1H), 2,79–2,74 (m, 2H), 1,18 (d, 12 H) ppm;

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 165,3, 147,2, 144,4, 140,8, 138,9, 138,7, 138,6, 137,5, 133,8, 133,2, 132,3, 131,7, 131,6, 131,4, 130,6, 130,5, 129,7, 129,6, 129,4, 128,2, 128,1, 127,6, 125,2, 125,1, 124,7, 122,2, 122,1, 121,5, 121,2, 115,9, 93,1, 30,3, 25,2 ppm.

IR (KBr): ν = 1692 (s, C=O), 1655 (s, C=O) cm⁻¹.

Beispiel 10

Herstellung von N-(2,6-Diisopropylphenyl)-9-(6-methacryloxy-1-hexinyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (Farbstoff 17a)

1. 2,0 g (3,56 mmol) 9-Brom-N-(2,6-diisopropylphenyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (hergestellt analog Beispiel 6a der WO 96/22 332 mit N-(2,6-Diisopropylphenyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid aus Beispiel 28 der WO 97/22 607 als Ausgangsmaterial) wurden unter Schutzgas in 500 ml einer Mischung aus einem Volumenteil absolutem Tetrahydrofuran (THF) und einem Volumenteil trockenem Piperidin gelöst, nacheinander mit 4 mol-% Pd(PPh₃)₄ (164 mg, 0,14 mmol), 5 mol-% CuI (32 mg, 0,18 mmol) und 1,14 g (7,12 mmol) 6-Acetoxy-1-hexinyl versetzt, langsam auf 70°C erhitzt und 1 h bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung auf das dreifache Volumen eines Gemisches aus Eis und konzentrierter Salzsäure im Volumenverhältnis 3 : 1 gegeben, die organische Phase abgetrennt, die wäßrige 3 mal mit jeweils 200 ml Methylenchlorid extrahiert, die vereinigten organischen Extrakte über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Chromatographie an Kieselgel mit Methylenchlorid als Eluens lieferte 1,98 g (90%) N-(2,6-Diisopropylphenyl)-9-(6-acetoxy-1-hexinyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid als rotes Pulver mit einem Schmelzpunkt > 300°C.

Analytische Daten zu N-(2,6-Diisopropylphenyl)-9-(6-acetoxy-1-hexinyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 81,4/81,2; H: 6,0/6,1; N: 2,3/2,3;

Masse (FD, 8 kV): m/z = 619,5 (M⁺, 100%);

UV/VIS (Dioxan): λ_{max} (ε) = 492 (45 955), 519 (49 298) nm;

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8,61 (d, 2H), 8,38–8,24 (m, 5H), 7,64 (d, 2H), 7,47 (t, 1H), 7,33 (d, 2H), 4,18 (t, 2H), 2,79–2,74 (m, 2H), 2,67 (t, 2H), 2,07 (s, 3H), 1,93–1,82 (m, 4H), 1,16 (d, 12H) ppm;

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 170,0, 162,9, 144,7, 136,3, 133,4, 131,0, 130,9, 130,1, 130,0, 128,4, 128,3, 128,2, 127,7, 126,7, 126,4, 125,7, 123,6, 123,1, 123,0, 122,1, 120,1, 119,4, 119,3, 97,4, 78,1, 63,0, 28,2, 24,3, 23,0, 20,0, 18,6, 17,1 ppm.

2. Ein Gemisch aus 1,98 g (3,2 mmol) N-(2,6-Diisopropylphenyl)-9-(6-acetoxy-1-hexinyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid, 2,2 g (38 mmol) Kaliumhydroxid, 400 ml Isopropanol und 250 ml Wasser wurde 12 h zum Rückfluß erhitzt, durch Abdestillieren des organischen Solvens aufkonzentriert und mittels eiskalter verdünnter Salzsäure angesäuert. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgetrennt und aus Eisessig umkristallisiert. Man erhielt 1,8 g (97%) N-(2,6-Diisopropylphenyl)-9-(6-hydroxy-1-hexinyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid als rotes Pulver mit einem Schmelzpunkt > 300°C.

Analytische Daten zu N-(2,6-Diisopropylphenyl)-9-(6-hydroxy-1-hexinyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 83,2/83,3; H: 6,1/6,1; N: 2,4/2,4;

Masse (FD, 8 kV): m/z = 577,5 (M⁺, 100%);

UV/VIS (Dioxan): λ_{max} (ε) = 492 (46 203), 519 (50 125) nm;

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8,61 (d, 2H), 8,37–8,21 (m, 5H), 7,66–7,57 (m, 2H), 7,47 (t, 1H), 7,33 (d, 2H), 3,78–3,74 (m, 2H), 3,66–3,61 (m, 2H), 2,67 (t, 2H), 1,86–1,82 (m, 4H), 1,14 (d, 12H) ppm;

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 163,9, 145,6, 137,1, 136,7, 134,1, 131,8, 131,7, 130,9, 130,7, 130,3, 129,4, 129,1, 128,4, 127,5, 127,0, 126,5, 124,6, 123,9, 122,9, 120,8, 120,1, 98,8, 78,8, 62,3, 32,0, 29,1, 25,1, 23,9,

19.7 ppm.

3. Eine Lösung von 1 g (1.72 mmol) N-(2,6-Diisopropylphenyl)-9-(6-hydroxy-1-hexinyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid in 100 ml trockenem Dioxan wurde unter Stickstoff auf 45°C erwärmt, mit 0.4 ml Triethylamin und 0.28 ml Methacrylsäurechlorid versetzt, 4 h bei 45°C gerührt, abermals mit 0.28 ml Methacrylsäurechlorid versetzt, weitere 12 h bei 45°C gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 200 ml Wasser versetzt und mit insgesamt 400 ml Methylenchlorid extrahiert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit Methylenchlorid als Eluens über Kieselgel chromatographiert. 800 mg (78%) des gewünschten Produktes konnten nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum als roter, feinkristalliner Feststoff isoliert werden.

Analytische Daten zu Farbstoff 17a:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 81.8/81.6; H: 6.1/6.1; N: 2.2/2.2;

Masse (FD, 8 kV): $m/z = 645.5$ (M^+ , 100%);

UV/VIS (Dioxan): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 492$ (48 287), 519 (50 034) nm;

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.61\text{--}8.56$ (m, 2H), 8.33–8.17 (m, 5H), 7.63–7.55 (m, 2H), 7.46 (t, 1H), 7.33 (d, 2H), 6.13 (s, 1H), 5.56 (s, 1H), 4.27 (t, 2H), 2.82–2.66 (m, 4H), 1.96 (s, 3H), 1.95–1.84 (m, 4H), 1.19 (d, 12 H) ppm;

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 167.5, 163.9, 145.7, 137.2, 136.9, 136.4, 134.2, 131.9, 131.8, 131.1, 130.9, 130.4, 129.4, 129.2, 128.6, 127.6, 127.5, 127.2, 126.6, 125.4, 124.6, 124.0, 123.0, 120.9, 120.3, 120.2, 98.5, 79.1, 64.2, 29.2, 28.1, 25.4, 24.0, 19.6, 18.3, 17.9$ ppm;

IR (KBr): $\nu = 1733$ (s, C=O, Acrylester), 1696 (s, C=O, Imid), 1654 (s, C=O, Imid) cm^{-1} .

Beispiel 11

Herstellung von N-(2,6-Diisopropylphenyl)-9-(6-methacryloxyhexyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (Farbstoff 17b)

Die Reduktion von 2 g (3.2 mmol) N-(2,6-Diisopropylphenyl)-9-(6-acetoxy-1-hexinyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (vergl. Beispiel 10, 1.) gemäß der in Liebigs Ann./Recueil 1997, 395–407 für Alkynylperylene angegebenen Hydrierungsvorschrift lieferte in quantitativer Ausbeute das entsprechende Acetoxyhexylderivat, welches gemäß Beispiel 10, 2. in 98%iger Ausbeute zu N-(2,6-Diisopropylphenyl)-9-(6-hydroxyhexyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid verseift werden konnte. Dessen Umsetzung mit Methacrylsäurechlorid gemäß Beispiel 10, 3. lieferte in 81%iger Ausbeute das gewünschte Produkt als roten, amorphen Feststoff.

Analytische Daten zu Farbstoff 17b:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 81.3/81.2; H: 6.7/6.8; N: 2.15/2.1;

Masse (FD, 8 kV): $m/z = 649.5$ (M^+ , 100%);

UV/VIS (Dioxan): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 489$ (48 003), 511 (49 732) nm;

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.61\text{--}8.52$ (m, 2H), 8.38–8.21 (m, 5H), 7.63–7.55 (m, 2H), 7.49 (t, 1H), 7.34 (d, 2H), 6.12 (s, 1H), 5.58 (s, 1H), 4.21 (t, 2H), 3.00 (t, 2H), 2.80 (m, 2H), 1.97 (s, 3H), 1.81–1.44 (m, 8H), 1.19 (d, 12 H) ppm;

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 167.3, 163.8, 145.6, 137.0, 136.9, 136.3, 134.4, 131.7, 131.6, 131.1, 130.9, 130.6, 129.5, 129.1, 128.4, 127.8, 127.2, 127.1, 126.6, 125.4, 124.6, 124.0, 123.0, 120.9, 120.3, 120.2, 64.2, 33.7, 31.0, 29.2, 28.1, 25.4, 24.0, 19.6, 18.3, 17.9$ ppm;

IR (KBr): $\nu = 1735$ (s, C=O, Acrylester), 1696 (s, C=O, Imid), 1656 (s, C=O, Imid) cm^{-1} .

Beispiel 12

Herstellung von N,N'-Bis(5-methacryloxy-pentyl)-1,7-diphenoxyperylen-3,4 : 9,10-tetracarbonsäurediimid (Farbstoff 18)

1. Eine Mischung aus 5 g (8.6 mmol) 1,7-Diphenoxyperylen-3,4 : 9, 10-tetracarbonsäuredianhydrid (aus PCT/EP96/05519), 2.1 g (20 mmol) 5-Amino-1-pentanol und 75 ml N-Methylpyrrolidon wurde für 1.5 h unter Stickstoff auf 175°C erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der ausgefallene tiefviolette Niederschlag abfiltriert, mit viel Methanol gewaschen und bei 100°C im Vakuum getrocknet. Man erhielt 5.9 g (92%) N,N'-Bis(5-hydroxypentyl)-1,7-diphenoxyperylen-3,4 : 9, 10-tetracarbonsäurediimid in Form eines schwarzvioletten Pulvers mit einem Schmelzpunkt von > 300°C.

Analytische Daten zu N,N'-Bis(5-hydroxypentyl)-1,7-diphenoxyperylen-3,4 : 9,10-tetracarbonsäurediimid:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 74.0/73.8; H: 5.1/5.1; N: 3.75/3.7;

Masse (FD, 8 kV): $m/z = 746.4$ (M^+ , 100%);

UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 404$ (8312), 515 (38 122), 550 (57103) nm;

IR (KBr): $\nu = 1695$ (s, C=O), 1653 (s, C=O) cm^{-1} .

2. 2.8 g (3.8 mmol) N,N'-Bis(5-hydroxypentyl)-1,7-diphenoxyperylen-3,4 : 9,10-tetracarbonsäurediimid aus 1. wurden in 75 ml Pyridin gelöst, unter Stickstoff auf 80°C erwärmt und bei dieser Temperatur tropfenweise mit einer Lösung von 1.5 ml (15.2 mmol) Methacrylsäurechlorid in 20 ml wasserfreiem Dioxan versetzt. Es wurde für weitere 1.5 h bei 80°C gerührt, das Lösungsmittel destillativ entfernt, der Rückstand mit wenig (ca. 20 ml) Chloroform aufgenommen, filtriert, das Filtrat mit ca. 100 ml Hexan versetzt und das ausgefallene Produkt durch Filtration isoliert. Die Chromatographie über eine kurze Kieselgelsäule mit Methylenchlorid als Eluens lieferte 1.5 g (45%) des gewünschten Produktes als schwarzviolettes, bei Erwärmen zur Polymerisation neigendes Pulver.

Analytische Daten zu Farbstoff 18:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 73.45/73.4; H: 5.25/5.2; N: 3.2/3.2;

Masse (FD, 8 kV): $m/z = 483$ (M^+ , 100%);

UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 403 (8111), 514 (37 001), 549 (55 865) nm;

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.53$ (d, 2H), 8.56 (d, 2H), 8.28 (s, 2H), 7.48 (m, 4H), 7.28 (m, 2H), 7.16 (m, 4H), 6.08 (m, 2H), 5.51 (m, 2H), 4.16 (m, 8H), 1.92 (s, 6H), 1.81 (m, 8H), 1.53 (m, 4H) ppm;

IR (KBr): $\nu = 1734$ (s, C=O, Acrylester), 1694 (s, C=O, Imid), 1654 (s, C=O, Imid) cm^{-1} .

III. Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Monomeremulsion (allgemeine Herstellungsverfahren)

In einem Reaktionsgefäß mit Rührer wurde eine wäßrige Emulgatorlösung vorgelegt (Vorlage). Die Bestandteile dieser Lösung sind in Tabelle 1 angegeben. Hierzu gab man innerhalb 2 Minuten eine Lösung des jeweiligen Farbstoffs in den zu polymerisierenden Monomeren (Monomer/Farbstofflösung). Die Bestandteile dieser Lösung sind in Tabelle 1 angegeben. Anschließend rührte man weitere 10 Minuten. Die dabei resultierenden, konventionellen, farbstoffhaltigen Monomeremulsionen wurden anschließend wie folgt zu einer wäßrigen Monomermikroemulsion mittels Ultraschall homogenisiert:

Als Ultraschallquelle diente ein Branson-Sonifier II 450. Unter Rühren wurde jeweils 1 Liter der wäßrigen Makroemulsion 5 Minuten mit der Einstellung duty cycle 25%, output control 10, und jeweils 10 Minuten mit duty cycle 100% und output control 10 beschallt. Hierbei wurden wäßrige, farbstoffhaltige Miniemulsionen erhalten. Die Tröpfchengrößen dieser Mini-Emulsionen (\bar{d}_2 -Werte) sind in Tabelle 2 angegeben.

IV. Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerisatdispersionen

Die nach III erhältlichen Miniemulsionen wurden in einem Polymerisationsgefäß vorgelegt und auf 85°C erwärmt. Hierzu gab man unter Rühren auf einmal eine Lösung von Natriumperoxodisulfat in Wasser (Initiatorlösung). Die Zusammensetzung der Initiatorlösung ist in Tabelle 1 angegeben. Nach Beendigung der Initiatorzugabe ließ man 2,5 Stunden bei 80–85°C unter Rühren nachreagieren und kühlte dann auf 25°C ab. Die Eigenschaften der so erhaltenen wäßrigen Polymerisatdispersionen sowie die Koloristik der aus ihnen durch Gefriertrocknung gewonnenen, farbigen Polymerpulver sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 1

| Bsp. | Vorlage | | Monomer-/Farbstofflösung | | | | | Initiatorlösung | |
|------|----------------------|----------------------------------|--------------------------|----------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------------------|----------------------|-----------------------|
| | H ₂ O (g) | Emulgator Typ ¹⁾ /(g) | Farbstoff Nr. / (g) | SA ²⁾ (g) | S ³⁾ (g) | MMA ⁴⁾ (g) | Vernetzer Typ ⁵⁾ / (g) | H ₂ O (g) | NPS ⁶⁾ (g) |
| 13 | 403 | A / 4.0 | 1 / 1.0 | 5 | 95 | – | a / 2 | 10 | 0.5 |
| 14 | 415 | A / 4.0 | 1 / 1.0 | 5 | 95 | – | a / 5 | 10 | 0.5 |
| 15 | 403 | A / 4.0 | 2 / 1.0 | 5 | 95 | – | a / 2 | 10 | 0.5 |
| 16 | 415 | A / 4.0 | 2 / 1.0 | 5 | 95 | – | a / 5 | 10 | 0.5 |
| 17 | 415 | A / 4.0 | 2 / 2.0 | 5 | 95 | – | a / 5 | 10 | 0.5 |
| 18 | 403 | A / 4.0 | 2 / 1.0 | 5 | 95 | – | c / 2 | 10 | 0.5 |
| 19 | 403 | A / 4.0 | 3 / 1.0 | 5 | 95 | – | a / 2 | 10 | 0.5 |
| 20 | 415 | A / 4.0 | 3 / 1.0 | 5 | 95 | – | a / 5 | 10 | 0.5 |
| 21 | 403 | A / 4.0 | 3 / 1.0 | 5 | 95 | – | b / 2 | 10 | 0.5 |
| 22 | 403 | A / 4.0 | 3 / 1.0 | 5 | 95 | – | c / 2 | 10 | 0.5 |
| 23 | 1162 | A / 11.2 | 3 / 2.8 | 14 | 266 | – | a / 14 | 28 | 1.4 |

| Bsp. | Vorlage | | Monomer-/Farbstofflösung | | | | | Initiatorlösung | |
|------|----------------------|----------------------------------|--------------------------|----------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------------------|----------------------|-----------------------|
| | H ₂ O (g) | Emulgator Typ ¹⁾ /(g) | Farbstoff Nr. / (g) | SA ²⁾ (g) | S ³⁾ (g) | MMA ⁴⁾ (g) | Vernetzer Typ ⁵⁾ / (g) | H ₂ O (g) | NPS ⁶⁾ (g) |
| 24 | 1173 | A / 11.2 | 3 / 5.6 | 14 | 266 | - | a / 14 | 28 | 1.4 |
| 25 | 407 | A / 4.0 | 3 / 1.0 | 5 | - | 95 | a / 5 | 20 | 1.0 |
| 26 | 411 | B / 2.0 | 3 / 1.0 | 5 | - | 95 | a / 5 | 20 | 1.0 |
| 27 | 411 | C / 2.1 | 3 / 1.0 | 5 | - | 95 | a / 5 | 20 | 1.0 |
| 28 | 977 | A / 9.6 | 3 / 2.4 | 12 | - | 228 | a / 12 | 48 | 2.4 |
| 29 | 616.5 | A / 6.0 | 3 / 3.0 | 7.5 | - | 142.5 | a / 7.5 | 30 | 1.5 |
| 30 | 1153 | A / 11.2 | 4 / 0.56 | 14 | 266 | - | a / 14 | 28 | 1.4 |
| 31 | 1156 | A / 11.2 | 4 / 1.4 | 14 | 266 | - | a / 14 | 28 | 1.4 |
| 32 | 788.5 | A / 7.6 | 4 / 1.9 | 9.5 | 180.5 | - | a / 9.5 | 19 | 0.95 |
| 33 | 419 | A / 4.0 | 4 / 2.0 | 5 | 95 | - | a / 5 | 10 | 0.5 |
| 34 | 610.5 | A / 6.0 | 5 / 1.5 | 7.5 | - | 142.5 | a / 7.5 | 30 | 1.5 |
| 35 | 616.5 | B / 3.0 | 5 / 1.5 | 7.5 | - | 142.5 | a / 7.5 | 30 | 1.5 |
| 36 | 616 | C / 3.2 | 5 / 1.5 | 7.5 | - | 142.5 | a / 7.5 | 30 | 1.5 |
| 37 | 610.5 | A / 6.0 | 6 / 1.5 | 7.5 | - | 142.5 | a / 7.5 | 30 | 1.5 |
| 38 | 616.5 | B / 3.0 | 6 / 1.5 | 7.5 | - | 142.5 | a / 7.5 | 30 | 1.5 |
| 39 | 616 | C / 3.2 | 6 / 1.5 | 7.5 | - | 142.5 | a / 7.5 | 30 | 1.5 |

| Bsp. | Vorlage | | Monomer-/Farbstofflösung | | | | | Initiatorlösung | |
|------|----------------------|----------------------------------|--------------------------|----------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------------------|----------------------|-----------------------|
| | H ₂ O (g) | Emulgator Typ ¹⁾ /(g) | Farbstoff Nr. / (g) | SA ²⁾ (g) | S ³⁾ (g) | MMA ⁴⁾ (g) | Vernetzer Typ ⁵⁾ / (g) | H ₂ O (g) | NPS ⁶⁾ (g) |
| 40 | 610.5 | A / 6.0 | 7 / 1.5 | 7.5 | - | 142.5 | a / 7.5 | 30 | 1.5 |
| 41 | 616.5 | B / 3.0 | 7 / 1.5 | 7.5 | - | 142.5 | a / 7.5 | 30 | 1.5 |
| 42 | 616 | C / 3.2 | 7 / 1.5 | 7.5 | - | 142.5 | a / 7.5 | 30 | 1.5 |
| 43 | 415 | A / 4.0 | 8 / 1.0 | 5 | 95 | - | a / 5 | 14 | 1.5 |
| 44 | 415 | A / 4.0 | 8 / 1.0 | 5 | 95 | - | a / 5 | 20 | 3.0 |
| 45 | 419 | A / 4.0 | 8 / 2.0 | 5 | 95 | - | a / 5 | 14 | 1.5 |
| 46 | 423 | A / 4.0 | 8 / 3.0 | 5 | 95 | - | a / 5 | 14 | 1.5 |
| 47 | 427 | A / 4.0 | 8 / 4.0 | 5 | 95 | - | a / 5 | 14 | 1.5 |
| 48 | 431 | A / 4.0 | 8 / 5.0 | 5 | 95 | - | a / 5 | 14 | 1.5 |
| 49 | 1174 | A / 11.4 | 9 / 0.6 | 14.25 | 271 | - | a / 14.25 | 28.5 | 1.4 |
| 50 | 1156 | A / 11.2 | 9 / 1.4 | 14 | 266 | - | a / 14 | 28 | 1.4 |
| 51 | 400 | A / 4.0 | 10 / 0.25 | 5 | 95 | - | a / 2 | 10 | 0.5 |
| 52 | 415 | A / 4.0 | 11 / 1.0 | 5 | 95 | - | a / 5 | 10 | 0.5 |
| 53 | 400 | A / 4.0 | 12a / 0.2 | 5 | 95 | - | a / 2 | 10 | 0.5 |
| 54 | 400 | A / 4.0 | 12b / 0.2 | 5 | 95 | - | a / 2 | 10 | 0.5 |
| 55 | 391 | A / 4.0 | 13 / 0.05 | 5 | 95 | - | - | 10 | 0.5 |
| 56 | 391 | A / 4.0 | 14 / 0.05 | 5 | 95 | - | - | 10 | 0.5 |

| Bsp. | Vorlage | | Monomer-/Farbstofflösung | | | | | Initiatorlösung | |
|------|-------------------------|-------------------------------------|--------------------------|-------------------------|------------------------|--------------------------|--------------------------------------|-------------------------|--------------------------|
| | H ₂ O (g) | Emulgator Typ ¹⁾ /(g) | Farbstoff Nr. / (g) | SA ²⁾ (g) | S ³⁾ (g) | MMA ⁴⁾ (g) | Vernetzer Typ ⁵⁾ / (g) | H ₂ O (g) | NPS ⁶⁾ (g) |
| 57 | 327 | A / 3.3 | 15a / 0.82 | 4.1 | 77.4 | - | a / 1.6 | 10 | 0.4 |
| 58 | 400 | A / 4.0 | 15b / 0.25 | 5 | 95 | - | a / 2 | 10 | 0.5 |
| 59 | 401 | A / 4.0 | 15b / 0.5 | 5 | 95 | - | a / 2 | 10 | 1.0 |
| 60 | 400 | A / 4.0 | 16 / 0.25 | 5 | 95 | - | a / 2 | 10 | 0.5 |
| 61 | 400 | A / 4.0 | 17a / 0.2 | 5 | 95 | - | a / 2 | 10 | 0.5 |
| 62 | 400 | A / 4.0 | 17b / 0.2 | 5 | 95 | - | a / 2 | 10 | 0.5 |
| 63 | 445.5 | A / 4.4 | 18 / 0.55 | 5.5 | - | 104.5 | a / 5.5 | 22 | 1.1 |

1) Emulgator A: 15gew.-%ige wäßrige Natriumlaurylsulfatlösung; Emulgator B: 2-Sulfobernsteinsäure-bis(2'-ethylhexyl)ester-Natriumsalz (50gew.-%ige wäßrige Lösung); C: 1 : 1-Mischung aus Emulgator B (50gew.-%ig) und Dowfax® 2A1 (Fa. DOW, 45gew.-%ig)

2) SA: Stearylacrylat

3) S:Styrol

4) MMA: Methylmethacrylat

5) a: Butan-1,4-dioldiacrylat; b: 1,4-Divinylbenzol; c: Methacryloxypropyltrimethoxysilan

6) NPS: Natriumperoxidsulfat

Tabelle 2

| Bsp. | Eigenschaften der Monomer- emulsion III ⁷⁾ | Eigenschaften der Polymeri- satdispersion IV ⁸⁾ | | | | Koloristische Eigenschaften der (getrockneten) Polymerisatdis- persion IV | |
|------|---|---|------|-----------|---------------------------|---|--|
| | | FG (%) | pH | LD (%) | d _Z PE (nm) | Farbton ⁹⁾ (Mo- nomer- / Aggre- gatbande) | Fluoreszenz ¹⁰⁾ (Intensität) |
| 13 | d _Z ME (nm) 131 | 18.0 | 2.4 | n.b. | 138 | gelbbraun (A) | keine |
| 14 | 154 | 19.1 | 2.4 | n.b. | 152 | gelb (M) | grün gelb (w) |
| 15 | 158 | 15.2 | 2.4 | n.b. | 173 | orange (M) | orange (w) |
| 16 | 132 | 18.9 | 2.4 | 58 | 141 | orange (M) | orange (s) |
| 17 | 126 | 19.2 | 2.4 | 73 | 110 | orange (M) | orange (s) |
| 18 | 144 | 19.3 | 2.4 | 56 | 144 | orange (M) | orange (s) |
| 19 | 147 | 20.0 | n.b. | n.b. | 142 | blaustichig rot (M) | magenta (s) |
| 20 | 168 | 19.0 | 2.4 | n.b. | 177 | blaustichig rot (M) | magenta (s) |
| 21 | 137 | 17.6 | 2.4 | n.b. | 152 | blaustichig rot (M) | magenta (s) |
| 22 | 111 | 19.0 | 2.4 | n.b. | 117 | blaustichig rot (M) | magenta (s) |

| Bsp. | Eigenschaften der Monomer- emulsion III ⁷⁾ | Eigenschaften der Polymeri- satdispersion IV ⁸⁾ | | | | Koloristische Eigenschaften der (getrockneten) Polymerisatdis- persion IV | |
|------|---|---|-----|-----------|--------------------------------------|---|--|
| | | FG (%) | pH | LD (%) | d _Z ^{PE} (nm) | Farbton ⁹⁾ (Mo- nomer- / Aggre- gatbande) | Fluoreszenz ¹⁰⁾ (Intensität) |
| 23 | 125 | 19.7 | 2.2 | 67 | 125 | blaustichig rot (M) | magenta (s) |
| 24 | 146 | 19.7 | 2.2 | n.b. | 134 | blaustichig rot (M) | magenta (s) |
| 25 | 95 | 20.0 | 2.4 | 87 | 106 | blaustichig rot (M) | magenta (s) |
| 26 | 108 | 20.0 | 2.5 | 87 | 106 | blaustichig rot (M) | magenta (s) |
| 27 | 103 | 20.0 | 2.4 | 87 | 104 | blaustichig rot (M) | magenta (s) |
| 28 | 86 | 19.9 | 2.3 | n.b. | 112 | blaustichig rot (M) | magenta (s) |
| 29 | 98 | 19.9 | 2.4 | n.b. | 107 | blaustichig rot (M) | magenta (s) |
| 30 | 142 | 19.7 | 2.2 | n.b. | 140 | farblos (M) | violett (s) |
| 31 | 159 | 19.4 | 2.2 | n.b. | 155 | farblos (M) | violett (s) |
| 32 | 166 | 19.6 | 2.2 | n.b. | 147 | farblos (M) | violett (s) |
| 33 | 172 | 19.2 | 2.3 | 60 | 134 | blaßgelb (A) | violett (m) |
| 34 | 122 | 20.0 | 2.4 | n.b. | 138 | gelb (M) | - |
| 35 | 120 | 20.0 | 2.4 | n.b. | 131 | gelb (M) | - |
| 36 | 131 | 20.0 | 2.4 | n.b. | 142 | gelb (M) | - |
| 37 | 107 | 20.0 | 2.4 | n.b. | 145 | rotstichig blau (M) | - |

| Bsp. | Eigenschaften der Monomer- emulsion III ⁷⁾ | Eigenschaften der Polymeri- satdispersion IV ⁸⁾ | | | | Koloristische Eigenschaften der (getrockneten) Polymerisatdis- persion IV | |
|------|---|---|-----|-----------|---------------------------|---|--|
| | | FG (%) | pH | LD (%) | d _Z PE (nm) | Farbton ⁹⁾ (Mo- nomer- / Aggre- gatbande) | Fluoreszenz ¹⁰⁾ (Intensität) |
| 38 | 104 | 20.0 | 2.5 | n.b. | 120 | rotstichig blau (M) | - |
| 39 | 118 | 20.0 | 2.4 | n.b. | 110 | rotstichig blau (M) | - |
| 40 | 137 | 20.0 | 2.3 | n.b. | 125 | grünstichig blau (M) | - |
| 41 | 168 | 20.0 | 2.4 | n.b. | 119 | grünstichig blau (M) | - |
| 42 | 125 | 20.0 | 2.3 | n.b. | 121 | grünstichig blau (M) | - |
| 43 | 146 | 19.3 | 2.2 | 28 | 199 | schmutzig- braun (M) | - |
| 44 | 130 | 19.7 | 1.9 | 36 | 182 | schmutzig- braun (M) | - |
| 45 | 142 | 19.6 | 2.4 | 32 | 193 | schmutzig- braun (M) | - |
| 46 | 130 | 19.9 | 2.8 | 29 | 201 | schmutzig- braun (M) | - |
| 47 | 142 | 19.7 | 4.6 | n.b. | 194 | schmutzig- braun (M) | - |
| 48 | 147 | 19.7 | 6.7 | n.b. | 201 | schmutzig- braun (M) | - |
| 49 | 155 | 19.7 | 2.2 | n.b. | 142 | farblos (M) | violett (s) |
| 50 | 173 | 19.7 | 2.1 | n.b. | 143 | farblos (M) | violett (s) |

| Bsp. | Eigenschaften der Monomer-emulsion III ⁷⁾ | Eigenschaften der Polymerisatdispersion IV ⁸⁾ | | | | Koloristische Eigenschaften der (getrockneten) Polymerisatdispersion IV | |
|------|--|--|------|--------|-----------------|---|---|
| | d_z^{ME} (nm) | FG (%) | pH | LD (%) | d_z^{PE} (nm) | Farbton ⁹⁾ (Monomer-/ Aggregatbande) | Fluoreszenz ¹⁰⁾ (Intensität) |
| 51 | 170 | 18.5 | 2.5 | n.b. | 134 | gelbstichig orange (M) | gelbstichig orange (s) |
| 52 | 147 | 18.6 | 2.2 | n.b. | 150 | rot (M) | gelbstichig rot (s) |
| 53 | 165 | 19.6 | n.b. | n.b. | 143 | gelb (M) | grünstichig gelb (s) |
| 54 | 158 | 19.8 | 2.4 | n.b. | 149 | gelb (M) | grünstichig gelb (s) |
| 55 | 139 | 18.7 | 2.4 | 56 | 147 | gelb (M) | grünstichig gelb (s) |
| 56 | 151 | 19.2 | 2.4 | 55 | 144 | gelbstichig orange (M) | gelbstichig orange (m) |
| 57 | 130 | 14.2 | n.b. | n.b. | 147 | gelbbraun (A) | gelbstichig orange (w) |
| 58 | 139 | 18.3 | 2.2 | n.b. | 139 | gelbstichig orange (M) | gelbstichig orange (s) |
| 59 | 171 | 19.3 | 2.3 | n.b. | 144 | gelbstichig orange (M) | gelbstichig orange (s) |
| 60 | 146 | 18.9 | 2.2 | n.b. | 138 | orange (M) | orange (s) |
| 61 | 176 | 19.5 | n.b. | n.b. | 138 | orange (M) | orange (s) |
| 62 | 166 | 19.6 | 2.3 | n.b. | 141 | orange (M) | gelbstichig orange (s) |
| 63 | 167 | 19.6 | 2.3 | n.b. | 124 | rot (M) | rot (s) |

35 7) D_z^{ME} : mittlerer Monomertropfen-Durchmesser

8) FG: Feststoffgehalt (Soll: 20.0 Gew.-%), LD: Lichtdurchlässigkeit, d_z^{PE} : mittlerer Durchmesser der Polymerteilchen, n.b.: nicht bestimmt

9) visuell bestimmt; (M): Absorptionsbande des molekulardispers verteilten, d. h. nichtaggregierten Farbstoffs; (A): Absorptionsbanden höherer Farbstoffaggregate

40 10) visuell an der Kunststoffaufsättigung bestimmt; (w): schwach (ca. 0–30% der Fluoreszenzintensität einer Lösung des entsprechenden Farbstoffs mit gleicher Chromophorkonzentration); (m): mittels (ca. 30–70% der der Fluoreszenzintensität einer Lösung des entsprechenden Farbstoffs mit gleicher Chromophorkonzentration); (s): (> 70% der Fluoreszenzintensität einer Lösung des entsprechenden Farbstoffs mit gleicher Chromophorkonzentration).

45 Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung Farbstoff enthaltender, wäßriger Polymerisatdispersionen durch wäßrige Emulsionspolymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere in Gegenwart von Radikale bildenden Initiatoren, wobei man wenigstens einen Teil der Monomere in Form einer Öl-in-Wasser-Emulsion E1 einsetzt, deren disperse Phase wenigstens einen öllöslichen Farbstoff enthält, **dadurch gekennzeichnet**, daß die disperse Phase von E1 im wesentlichen von farbstoffhaltigen Monomertropfen mit einem Durchmesser < 500 nm gebildet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die ethylenisch ungesättigten Monomere wenigstens ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer A mit einer Wasserlöslichkeit > 0,01 g/l und wenigstens ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer B mit einer Wasserlöslichkeit < 0,01 g/l umfassen.

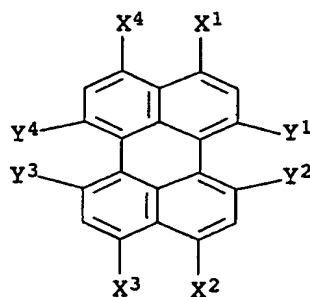
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die ethylenisch ungesättigten Monomere wenigstens ein Monomer C umfassen, das wenigstens zwei nicht konjugierte Doppelbindungen aufweist.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die ethylenisch ungesättigten Monomere wenigstens ein von den Monomeren C verschiedenes, vernetzend wirkendes monoethylenisch ungesättigtes Monomer D umfassen.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der organische, öllösliche Farbstoff ausgewählt ist unter öllöslichen Derivaten des Naphthalins, des Perylens, des Terryllens, des Quateryllens, des Diketopyrrolopyrrols, von Perinonfarbstoffen, Cumarinfarbstoffen, Oxazinfarbstoffen, Anthracenfarbstoffen, Azofarbstoffen, Anthrachinonfarbstoffen, Methinfarbstoffen, Isoindolin- und Isoindolinonfarbstoffen, Porphyrinen, Phthalocyaninen und Naphthalocyaninen.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der öllösliche Farbstoff wenigstens eine copolymerisierbare, nicht zum Chromophor des Farbstoffs gehörende, ethylenisch ungesättigte Doppelbindung aufweist.

7. Verfahren nach Anspruch 6, worin der organische öllösliche Farbstoff ausgewählt ist unter Perylenfarbstoffen der allgemeinen Formel III



(III) ,

worin eine oder zwei der Gruppen X^1 bis X^4 , Y^1 bis Y^4 für einen Rest der allgemeinen Formel IV

-X-S-P (IV)

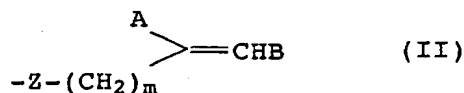
stehen, worin

X ausgewählt ist unter einer Einfachbindung, Ethynylen oder $(CH_2)_k-X'$ mit $k = 0, 1, 2, 3$ oder 4 und X' ausgewählt ist unter -O-; -N(R)-; -S-; -O-C(O)-; -O-C(O)-O-; -O-C(O)-N(R)-; -N(R)-C(O)-; -N(R)-C(O)-O-; -N(R)-C(O)-N(R)-; -C(O)-; -C(O)-O-; -C(O)-N(R)-; -S(O)₂-O-; -S(O)₂-N(R)-; -O-S(O)₂-; -N(R)-S(O)₂-;

hierin stehen R für Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C_1 - C_6 -Alkyl, Aryl, Aryl- C_1 - C_6 -alkyl, C_1 - C_6 -Alkylcarbo-nyl, Arylcarbonyl oder Formyl, und R', R'' unabhängig voneinander für Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C_1 - C_6 -Alkyl, Aryl oder Aryl- C_1 - C_6 -alkyl, die gegebenenfalls durch OH, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkyloxy substituiert sind,

S ausgewählt ist unter einer Einfachbindung, C_1 - C_{12} -Alkylen, das durch ein oder mehrere, nicht benachbarte Sauerstoffatome, Schwefelatome oder (Alkyl)iminogruppen unterbrochen sein kann, 1,2-, 1,3-, 1,4-Phenylen, das gegebenenfalls ein oder zwei Substituenten aufweist, ausgewählt unter C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkyloxy oder Halogen, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Xylylen, das gegebenenfalls wie Phenylen substituiert ist, und

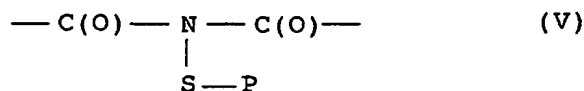
P für eine polymerisierbare Gruppe der allgemeinen Formel II



steht, worin

A und B unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl oder Phenyl, oder A und B gemeinsam mit der Doppelbindung, an die sie gebunden sind, einen Cyclopenten- oder Cyclohexenring bilden, m für 0, 1, 2 oder 3 steht und

Z eine Einfachbindung bedeutet oder eine der oben für X' angegebenen Bedeutungen besitzt, oder X^1 gemeinsam mit X^4 und/oder X^2 gemeinsam mit X^3 für eine Gruppe der allgemeinen Formel V



steht, worin S und P eine der vorgenannten Bedeutungen aufweisen, und

die verbleibenden Gruppen X^1 bis X^4 , Y^1 bis Y^4 unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Wasserstoff, linearem oder verzweigtem C_1 - C_{12} -Alkyl, das gegebenenfalls durch ein oder mehrere, nicht benachbarte Sauerstoffatome, Schwefelatome oder durch (Alkyl)iminogruppen unterbrochen und/oder durch OH und/oder Halogen substituiert sein kann, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, Aryl- C_1 - C_6 -alkyl, Heteroaryl- C_1 - C_6 -alkyl, C_2 - C_{18} -Alkynyl, Arylethynyl, Tris(C_1 - C_4 -alkyl)silylethynyl, Cyano, Nitro, Halogen;

und/oder für Atomgruppen ausgewählt unter:

-O-R; -O-C(O)-R'; -N(R')-C(O)-R''; -NRR'; -C(O)-R; -C(O)-OR'; -C(O)-NR'R''; -N(R')-C(O)-OR; -N(R')C(O)-NRR'', -O-S(O)₂-R, N(R')-S(O)₂-R'' stehen, worin R, R' und R'' die zuvor angegebenen Bedeutungen aufweisen, die verbleibenden Gruppen X^1 gemeinsam mit X^4 und/oder X^2 gemeinsam mit X^3 ferner für -X''-C(O)-, -C(O)-N(R'')-C(O)- oder -C(O)-O-C(O)- stehen können, worin R'' die für R' angegebenen Bedeutungen besitzt und X'' für -C=CH-, 1,2-Phenylen, 1,2-Naphthylen, 2,3-Naphthylen oder 2,3-Pyridinylen, die gegebenenfalls mit C_1 - C_4 -Alkylen, C_1 - C_4 -Alkoxy oder Halogen ein- oder zweifach substituiert sind, steht.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Öl-in-Wasser-Emulsion E1 im Polymerisationsgefäß vorlegt.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Initiator in Wasser löslich ist.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die farbstoffhaltigen Monomertropfen einen mittleren Durchmesser \bar{d}_z im Bereich von 100 bis 400 nm aufweisen.

11. Farbstoffhaltige, wäßrige Polymerisatdispersionen, worin die Polymerisateilchen einen mittleren Durchmesser

$d_z < 1\,000$ nm aufweisen und wenigstens einen öllöslichen Farbstoff in molekulardisperser Form enthalten, und die weiterhin aus wenigstens einem monoethylenisch ungesättigten Monomer A mit einer Wasserlöslichkeit $> 0,01$ g/l, und wenigstens einer weiteren, polymerisationsaktiven Verbindung, ausgewählt unter

- monoethylenisch ungesättigten Monomeren B, die eine Wasserlöslichkeit $< 0,01$ g/l aufweisen,
- Monomeren C, die wenigstens zwei nicht konjugierte, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisen,
- vernetzend wirkenden Monomeren D,
- copolymerisierbaren Farbstoffen aus einem der Ansprüche 6 oder 7.

12. Farbstoffhaltige, wäßrige Polymerisatdispersionen nach Anspruch 11, worin die polymere Matrix, gebildet aus den einpolymerisierten Monomeren A, B, C und D, aus

- 50 bis 99,5 Gew.-% Monomeren A,
- 0,5 bis 50 Gew.-% Monomeren B,
- 0 bis 30 Gew.-% Monomeren C, und
- 0 bis 30 Gew.-% Monomeren D

aufgebaut ist.

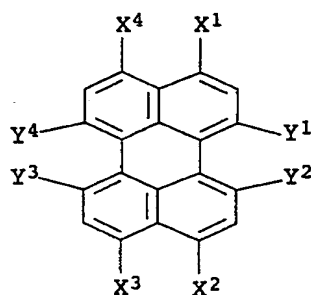
13. Farbstoffhaltige, wäßrige Polymerisatdispersion nach Anspruch 11 oder 12, enthaltend wenigstens einen nicht copolymerisierbaren Farbstoff, worin die Polymermatrix wenigstens eine Verbindung, ausgewählt unter den Monomeren C und den Verbindungen D, in Mengen $> 0,1$ Gew.-%, bezogen auf die Polymermatrix, einpolymerisiert enthält.

14. Farbstoffhaltige, wäßrige Polymerisatdispersionen nach einem der Ansprüche 11 bis 13, enthaltend wenigstens einen copolymerisierbaren Farbstoff aus einem der Ansprüche 6 bis 7.

15. Farbstoffhaltige, wäßrige Polymerisatdispersionen nach einem der Ansprüche 11 bis 14, worin die Polymerisatteilchen eine monomodale Teilchengrößenverteilung mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_z im Bereich von 100 bis 400 nm aufweisen.

16. Farbstoffhaltiges Polymerisatpulver, erhältlich durch Trocknen der wäßrigen Polymerisatdispersionen nach einem der Ansprüche 11 bis 15.

17. Perylenfarbstoffe der allgemeinen Formel III



(III)

worin X^1 bis X^4 , Y^1 bis Y^4 die in Anspruch 7 angegebenen Bedeutungen aufweisen, ausgenommen solche Verbindungen der allgemeinen Formel III, worin

X^1 zusammen mit X^4 für eine Gruppe der allgemeinen Formel V, wie in Anspruch 7 definiert, steht und X^2 zusammen mit X^3 eine Gruppe der allgemeinen Formel $-C(O)-N(R''')-C(O)-$ bedeutet.

18. Perylenfarbstoffe nach Anspruch 17 der allgemeinen Formel III worin

X^1 , X^3 und X^4 unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Wasserstoff, linearem oder verzweigtem C_1 - C_{12} -Alkyl, das gegebenenfalls durch ein oder mehrere, nicht benachbarte Sauerstoffatome, Schwefelatome oder durch (Alkyl)iminogruppen unterbrochen und/oder durch OH und/oder Halogen substituiert sein kann, Cycloalkyl, Cycloalkyloxy, C_2 - C_8 -Alkynyl, Tris(C_1 - C_4 -alkyl)silylethynyl, Aryl, Aryloxy, Halogen und Cyano,

X^2 für eine Gruppe der allgemeinen Formel IV

$-X-S-P$ (IV)

steht, worin X, S und P die in Anspruch 7 angegebenen Bedeutungen aufweisen und Y^1 - Y^4 die in Anspruch 7 angegebenen, von $-X-S-P$ verschiedenen Bedeutungen aufweisen.

19. Perylenfarbstoffe nach Anspruch 17, worin

X^1 gemeinsam mit X^4 für $-C(O)-N(R''')-C(O)-$ oder $-C(O)-O-C(O)-$ stehen, worin R''' die in Anspruch 7 angegebene Bedeutung besitzt,

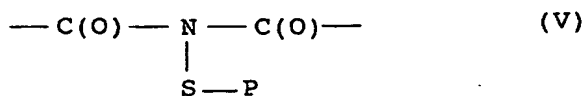
X^2 für eine Gruppe der allgemeinen Formel IV

$X-S-P$ (IV)

steht, worin X, S und P die in Anspruch 7 angegebenen Bedeutungen aufweisen und X^3 , Y^1 bis Y^4 die in Anspruch 7 angegebenen, von $-X-S-P$ verschiedenen Bedeutungen aufweisen.

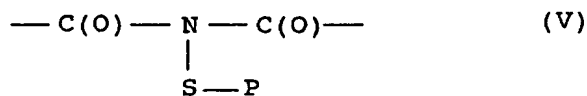
20. Perylenfarbstoffe nach Anspruch 17, worin

X^2 gemeinsam mit X^3 für eine Gruppe der allgemeinen Formel V



stehen, worin S und P die in Anspruch 7 angegebenen Bedeutungen besitzen, und X^1 , X^4 und Y^1 - Y^4 die in Anspruch 7 angegebenen von -X-S-P verschiedenen Bedeutungen besitzen.

21. Perylenfarbstoffe nach Anspruch 17, worin X^1 gemeinsam mit X^4 und X^3 gemeinsam mit X^2 für eine Gruppe der allgemeinen Formel V



stehen, worin S und P die in Anspruch 7 angegebenen Bedeutungen aufweisen und Y^1 bis Y^4 die in Anspruch 7, von -X-S-P verschiedenen Bedeutungen besitzen.

22. Perylenfarbstoffe nach einem der Ansprüche 17 bis 21, worin P in Formel (IV) oder (V) für Vinyl, Allyl, Methallyl, Acrylamido, Methacrylamido, Acryloxy, Methacryloxy, 3-Vinylureido, 3-Allylureido, 3-Methallylureido, N-Vinylaminocarbonyloxy, N-Allylaminocarbonyloxy oder N-Methallylaminocarbonyloxy steht.

- Leerseite -